Tome 51 N° 5 Mai 1954

Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (V^{e})

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

RÉUNION DE 1955
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La cinquième réunion annuelle de la Société de Chimie Physique se tiendra à Paris du 31 mai au 3 juin 1955 ; elle sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé, avant le 15 décembre 1954, et les textes des mémoires remis avant le 28 février 1955, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, Professeur G. EMSCHWILLER. Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Vient de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

5. - **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. Mc KELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN. - 389 p. **5.600 fr.**

Déjà parus dans la même collection :

1. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Eléments-Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours-Energie », « Coefficients d'absorption massique-Energie » .... **1.800 fr.**

3. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR,** par F. SUHNER, 1951 .... **1.500 fr.**

4. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** établi par B. ROSEN, 1951 .... **4.800 fr.**

Tirages à part

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... **120 fr.**

COURBES « Parcours - Energie », « Coefficient d'absorption massique - Energie » ...... **240 fr.**

S'adresser : 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (V^e)**

LA CHALEUR DE NEUTRALISATION EN SOLUTION AQUEUSE DILUÉE

par T. G. OWEBERG

Avesta (Suède)

Manuscrit reçu le 30-1-54

SOMMAIRE

La chaleur de neutralisation en solution aqueuse diluée d'un acide HA par une base BOH est égale à la différence ΔH entre les chaleurs de formation de $AB + H_2O$ et de $HA + BOH$ en solution diluée.

On admet que ces deux solutions sont identiques. Pour cela, il faut que la solution $HA + BOH$ prenne la même structure que la solution $AB + H_2O$ et que $\Delta H = T_0 \Delta S_{conf.} + \int_0^{T_0} \Delta C_p dT$, où T_0 est la température de neutralisation, $\Delta S_{conf.}$ l'entropie configurationnelle de mélange et ΔC_p la variation de chaleur spécifique.

En neutralisant, dans des solutions aqueuses diluées, un acide par une base, on trouve souvent une chaleur de neutralisation de 13,7 kcal./mol. environ. En effet, Rossini [1] a étudié 59 cas de neutralisation pour lesquelles la chaleur de neutralisation est d'environ 13,7. L'explication de ce fait donnée dans la littérature [2] est que ΔH est la chaleur de formation de l'eau dans des solutions aqueuses diluées selon la formule :

$$A^- + H^+ + B^+ + OH^- + aq. \rightarrow A^- + B^+ + H_2O + aq. \qquad (1)$$

soit 13,72 kcal./mol. Cette explication ne semble pas s'appliquer, cependant, à l'acide HCN, dont la chaleur de neutralisation n'est que de 2,9 kcal./mol. [3].

Or, la chaleur de neutralisation admet une interprétation plus générale et plus simple que nous donnons dans ce qui suit.

Si l'on compare deux solutions aqueuses :

$$AB + H_2O + aq.$$

et :

$$AH + BOH + aq.$$

ayant la même teneur en eau (aq.), on trouve que les sommes des chaleurs de formation dans les deux cas diffèrent de ΔH. Pour beaucoup d'acides, tels que HCl, HBr, HI, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, $HClO_4$, $HClO_3$, HIO_3, neutralisés par une base forte, telle que KOH, NaOH, LiOH, la valeur de ΔH est environ 13,9. Mais pour quelques acides, tels que $HC_2H_3O_2$, H_2CO_3, HCN, HNO_2, HIO_4, H_3PO_4, la valeur de ΔH est plus petite. Le tableau I donne la différence ΔH entre la chaleur de formation à 18° de $BA + H_2O$ et celle de $AH + BOH$ pour quelques acides, si B représente K, Na ou ½ Ba. Pour les chaleurs de formation, nous avons pris les données, à 18° C

Tableau I

Chaleurs de neutralisation en solution aqueuse diluée

		$HC_2H_3O_2$	HBr	$\frac{1}{2}H_2CO_3$	$H(HCO_3)$	$HClO_3$	HCl	HCN	HF	HIO_3	HI	HNO_3	HNO_2	$\frac{1}{2}H_2C_2O_4$
ΔH_{KOH}	calculé	13,3	13,83	9,51	11,8	13,8	13,85	2,53	16,05	14,02	13,83	13,85	10,41	14,2
	observé	—	14,0	10,1	—	—	13,8	2,8	16,1	—	13,9	13,8	—	13,8
ΔH_{NaOH}	calculé	13,4	13,90	10,68	12,17	14,3	13,87	2,7	16,35	—	13,89	13,88	10,59	14,3
	observé	13,2	13,8	10,1	—	—	13,8	2,8	16,3	—	13,8	13,8	10,3	13,8
$\frac{1}{2}\Delta H_{Ba(OH)_2}$	calculé	12,5	13,75	—	—	14,2	13,85	3,05	—	13,7	13,35	14,06	10,8	—
	observé	—	—	—	—	—	13,9	3,2	16,2	—	—	14,1	—	—

		$H(HC_2O_4)$	$HClO_4$	HIO_4	$\frac{1}{3}H_3PO_4$	$\frac{1}{2}H_2(HPO_4)$	$H(H_2PO_4)$	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$H(HSO_4)$
ΔH_{KOH}	calculé	14,0	13,11	5,87	11,26	13,48	14,64	14,37	12,01
	observé	—	—	—	—	—	—	15,7	—
ΔH_{NaOH}	calculé	14,1	13,93	—	11,39	13,63	—	14,55	12,93
	observé	—	—	—	—	—	—	15,7	—
$\frac{1}{2}\Delta H_{Ba(OH)_2}$	calculé	—	14,3	—	—	—	—	14,06	—
	observé	—	—	—	—	—	—	—	—

du *Handbook of Chemistry and Physics* [4]. Les valeurs « observées » sont celles de LANDOLT-BÖRNSTEIN [3], à 18-20°.

En comparant les valeurs calculées et observées, on trouve une concordance presque parfaite.

Pour expliquer cette concordance, nous admettrons qu'une solution diluée préparée à partir du sel BA plus H_2O est identique à une solution diluée préparée à partir de l'acide AH et de la base BOH. En particulier, les deux solutions doivent avoir la même enthalpie et la même structure. Il faut pour cela soustraire de la solution AH + BOH la différence des chaleurs de formation ΔH et admettre que la structure de la solution diluée AH + BOH devient celle de la solution diluée AB.

Nous avons montré ailleurs [5] la relation thermodynamique entre l'entropie configurationnelle de mélange $\Delta S_{conf.}$ et la chaleur de mélange :

$$\Delta H = T_0 \Delta S_{conf.} + \int_0^{T_0} \Delta C_p \, dT \qquad (2)$$

où T_0 est la température à laquelle le mélange est préparé et ΔC_p est la variation de la chaleur spécifique. Nous avons calculé aussi, $\Delta S_{conf.}$ pour la neutralisation de HCl avec NaOH [5, 6] et pour celle de HCl avec Ag_2O [6]. Ces résultats admettent donc une application plus générale. En effet, la structure varie forcément pour compenser la différence de l'enthalpie selon (2). Pour en donner encore un exemple, nous pouvons calculer $\Delta S_{conf.}$ pour la neutralisation de HNO_3 par KOH, la chaleur de neutralisation d'après le tableau I étant ΔH = 13,85 kcal./mol.

La molécule HNO_3 est entourée de 15 molécules d'eau dont 9 sont liées directement à la molécule HNO_3 [7, 8]. Nous admettons que l'atome K se place au voisinage d'un atome O de la molécule HNO_3 en remplaçant une des neuf molécules d'eau directement liées à la molécule HNO_3. Pour cela, il y a $\frac{1}{2} \times 9 = 4{,}5$ possibilités, parce qu'il y a neuf positions qui peuvent être occupées soit par l'atome K, soit par le radical OH de la molécule KOH. Alors, nous avons :

$$\Delta S_{conf.} = R \, ln(4{,}5)^{15} = 45 \qquad (3)$$

et, avec $T_0 = 273 + 18 = 291$:

$$T_0 \, \Delta S_{conf.} = 13{,}10 \qquad (4)$$

La différence entre $\Delta H = 13{,}85$ observé et $T_0 \Delta S_{conf.}$ calculé montre que $\int_0^{T_0} \Delta C_p \, dT$ n'est pas négligeable, puisqu'elle est 5,4 % de la valeur de ΔH. Si l'on ne connaît pas la valeur de cette intégrale, il faut se contenter de la valeur approximative $T_0 \, \Delta S_{conf.}$

Dans le cas de HCl + NaOH, nous avons trouvé $\Delta S_{conf.} = R \, ln \, (10)^{10} = 46{,}1$, ce qui donne $T_0 \, \Delta S_{conf.} = 13{,}4$ au lieu de $\Delta H = 13{,}9$, c'est-à-dire un écart de 3,6 %.

Ce travail a été fait dans le Laboratoire d'Avesta Jernverks AB, Avesta, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé à publier ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. D. ROSSINI. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.* (1931), **6**, 847.
(2) H. H. HARNED et B. B. OWEN. — *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New-York, 1943.
(3) LANDOLT et BORNSTEIN. — *Physik.-chem. Tabellen*, Berlin, 1927-1936.
(4) C. D. HODGMAN. — *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleveland, 1951.
(5) T. G. OWE BERG. — *Appl. Scient. Res* (sous presse).
(6) T. G. OWE BERG. — *Thèse, Kungl. Tekniska Hogskolan*, Stockholm, 1954.
(7) T. G. OWE BERG. — *Acta Chem. Scand.* (1953), **7**, 1045.
(8) T. G. OWE BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1951), **265**, 338.

SUR LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS ÉLECTROCHIMIQUES

par T. G. OWE BERG
Avesta (Suède)

Manuscrit reçu le 13-2-54

SOMMAIRE

La seconde loi de la thermodynamique, étendue à des processus irréversibles, est appliquée à la conduction électrolytique et au potentiel entre deux solutions en contact l'une avec l'autre.

1. Introduction.

Nous avons montré ailleurs (1) que la seconde loi de la thermodynamique :

$$\Delta E = T \Delta S \tag{1}$$

s'applique aussi à des processus irréversibles, pourvu qu'on tienne compte des changements de configuration et des changements thermiques irréversibles, c'est-à-dire :

$$\Delta E = \Delta E^{i}_{th.} + \Delta E^{r}_{th.} - \Delta E_{conf.} \tag{2}$$

$$\Delta S = \Delta S^{i}_{th.} + \Delta S^{r}_{th.} - \Delta S_{conf.} \tag{3}$$

Le système formé par les équations (1), (2) et (3) a deux solutions pour une température quelconque :

$$\Delta E_{conf.} - T \Delta S_{conf} = \Delta E^{i}_{th.} - T \Delta S^{i}_{th} = A \tag{4}$$

si $A \neq 0$ représente le travail extérieur qu'il faut apporter au système pour renverser le sens de la réaction, et :

$$\Delta E^{i}_{th.} = - T \Delta S_{conf.} \tag{5}$$

$$\Delta S^{i}_{th.} = - \frac{1}{T} \Delta E_{conf.} \tag{6}$$

si $A = 0$. La solution (5) et (6) s'applique, par exemple, au processus du mélange de deux liquides.

Pour un processus électrochimique sous pression et à volume constant, le travail extérieur A est le travail électrique :

$$A = \varphi \tag{7}$$

apporté au système.

Pour l'entropie, nous avons la formule de BOLTZMANN :

$$\Delta S = R \ln W \tag{8}$$

où W est la probabilité thermodynamique du changement.

Dans ce qui suit, nous appliquerons la formule (4) à la conductivité électrolytique et au potentiel électrochimique.

Le potentiel V, exprimé en volts, est lié au travail électrique φ, exprimé en calories par molécule-gramme, par la formule :

$$\varphi = 23030 \, \nu \, V \tag{9}$$

où ν est le nombre d'électrons qui traversent le champ électrique par molécule-gramme de matière engagée dans le processus. Nous allons montrer que la détermination de ν est la difficulté essentielle dans les applications électrochimiques.

2. La conductivité électrolytique.

Le mécanisme par lequel une charge électrique, soit un proton, soit un électron, est transportée dans l'eau et dans des solutions aqueuses a été discuté dans une communication précédente (2). La charge se déplace d'une molécule d'eau à une molécule d'eau voisine par une liaison hydrogène, qui s'oriente dans le champ électrique. Alors, pour arriver d'une position A à une position B dans le liquide, il ne suffit pas que la charge saute, simplement, d'A à B ; il faut aussi que des ions H_3O^+ s'orientent de manière à fournir des liaisons hydrogène dans la direction A-B.

A partir de ce mécanisme de conduction, nous avons montré (3), en appliquant la cinétique des réactions, que l'orientation des liaisons hydrogène est le processus commandant la vitesse de transport de la charge, et établi la formule :

$$\Lambda^* = \frac{A}{T^n} e^{-\frac{\varepsilon}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \tag{10}$$

pour la conductivité équivalente effective :

$$\Lambda^* = \frac{\varkappa}{c\,\alpha} \tag{11}$$

d'une solution aqueuse. Dans (10) A est une constante, $n = 9$, ε et ΔS sont l'énergie et l'entropie d'ac-

tivation du processus de conduction. Dans (11) $\varkappa$ est la conductivité spécifique, c la concentration en molécules-gramme par litre et α le degré d'ionisation.

Comme application de (4) nous allons maintenant donner la démonstration thermodynamique de la formule (10).

Le mécanisme de conduction, que nous venons de signaler, exige qu'on apporte au système un travail qui est formé des parties suivantes :

1° l'énergie $\Delta E_{conf.}$ pour la rupture des quatre liaisons hydrogène ;

2° l'entropie $\Delta S^{rot.}_{conf.}$ pour la rotation de l'ion H_3O^+ vers une position favorable du proton.

Ce processus est très rapide. Par conséquent, l'ion H_3O^+ n'a pas le temps de communiquer à ses voisins son énergie $\Delta E^r_{th.}$, due au changement ΔC de la chaleur spécifique, avant que les nouvelles liaisons soient formées. Alors, pour maintenir la température constante pendant le processus, il faut apporter : 3. l'énergie :

$$\Delta E^r_{th.} = \int_0^T \Delta C\, dT = \Delta CT + \text{const.} \quad (12)$$

et 4. l'entropie :

$$\Delta S^r_{th.} = \int_0^T \frac{\Delta C}{T}\, dT = \Delta C\, ln\, T + \text{const.} \quad (13)$$

ce qui donne avec (4) :

$$A = \Delta E^r_{th.} + \Delta E_{conf.} - T\,(\Delta S^{rot.}_{conf.} + \Delta S^r_{th.}) \quad (14)$$

Après le processus, le travail A se trouve emmagasiné dans le système et peut être récupéré comme chaleur, ΔE^i_{th}, tandis que l'entropie correspondante reste dans le système. Nous admettrons que le champ est assez faible pour qu'on puisse négliger $\Delta E^i_{th.}$ du dipôle dans ce champ. Pour calculer l'entropie $\Delta S^i_{th.}$, nous allons analyser le mécanisme de conduction avec un peu plus de détail.

Une solution d'acide à la concentration c en molécules-gramme par litre et au degré d'ionisation α contient $c\alpha$ protons conducteurs, qui sont liés à des molécules H_2O, en formant des ions H_3O^+ à moment dipolaire μ. Si ces dipôles sont libres de s'orienter dans le champ E, condition remplie par la rupture des liaisons hydrogène, il y en a une fraction $\frac{\mu E}{3\,kT}$ orientée dans la direction du champ. La probabilité de trouver un proton attaché à une molécule H_2O particulière est inversement proportionnelle à la vitesse v, avec laquelle le proton se déplace dans le champ. Si i est le courant :

$$i = c\,\alpha\,v \quad (15)$$

et, d'après la loi d'OHM :

$$i = \varkappa\, E. \quad (16)$$

Alors :

$$v = \frac{\varkappa}{c\,\alpha}\, E = \Lambda^* E \quad (17)$$

où :

$$\Lambda^* = \frac{\varkappa}{c\alpha} \quad (11)$$

représente la conductivité équivalente effective. Par conséquent, la probabilité pour qu'un proton soit attaché à une molécule H_2O particulière orientée dans la direction du champ est :

$$W = \frac{\text{const.}}{\Lambda^* E} \cdot \frac{\mu E}{3\,RT} = \frac{\text{const.}}{\Lambda^* T}$$

ce qui correspond à l'entropie :

$$\Delta S_{th.} = -R\,ln\,\frac{\text{const.}}{\Lambda^* T} = R\,ln\,\Lambda^* T + \text{const.} \quad (18)$$

La constante dans (18) est liée au temps pendant lequel le proton est relié à la molécule H_2O ou avec l'ion H_3O^+.

Les formules (4) et (18) donnent avec $\Delta E^i_{th.} = 0$:

$$A = -T\,\Delta S^i_{th} = -RT\,ln\,\Lambda^* T + \text{const.} \times T \quad (19)$$

En combinant (12) (13) (14) et (19), nous obtenons :

$$ln\,\Lambda^* = \left(\frac{\Delta C}{R} - 1\right) ln\,T - \frac{\Delta E_{conf} + \text{const.}}{RT} + \frac{\Delta S^{rot.}_{conf.} - \Delta C + \text{const.}}{R} \quad (20)$$

Soit $\Delta E_{conf.} = \varepsilon_0$, $\Delta S_{conf.} = \Delta S_0$, les valeurs de $\Delta E_{conf.}$ et $\Delta S_{conf.}$ à dilution infinie, $\Delta\varepsilon$ et $\Delta S_m = \frac{1}{T_m} \Delta\varepsilon$ l'énergie et l'entropie de mélange, et :

$$\frac{\Delta S_0 - \Delta C + \text{const.}}{R} = ln\,K$$

Avec ces notations, nous obtenons, à partir de (20) :

$$ln\,\Lambda^* = ln\,K + \left(\frac{\Delta C}{R} - 1\right) ln\,T - \frac{\varepsilon_0 + \text{const.}}{RT} - \frac{\Delta\varepsilon}{RT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) + \frac{\Delta S_m}{R} \quad (21)$$

où m représente le mélange.

Pour l'eau, nous pouvons admettre :

$$\frac{\Delta C}{R} = -8 \quad (22)$$

La formule (21) est donc la même que la formule dérivée de la communication précédente ([3]), à l'exception de la constante qui provient de $\Delta E^r_{th.}$ d'après (12). Nous avons déterminé $\varepsilon = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon$

en fonction de c et trouvé que $\Delta\varepsilon \neq 0$. Cela semble, *a priori*, peu probable, parce que l'énergie nécessaire à la rupture de quatre liaisons hydrogène doit être indépendante de la concentration. Et, en effet, des mesures plus précises ont montré que Λ^* est indépendant de T_m. Ces divergences s'expliquent par le fait que la constante dans $\Delta E^r_{th.}$, qui doit varier avec c, était omise dans le résultat précédent (3).

La formule finale est donc :

$$\Lambda^* = \frac{K}{T^9}\, e^{-\frac{\varepsilon_0 + \text{const.}}{RT}}\, e^{\frac{\Delta S_m}{R}} \tag{23}$$

Avec (7) et (19), nous trouvons pour le potentiel :

$$\varphi = RT\, ln\, (\Lambda^*\, T \times \text{const.}) \tag{24}$$

la constante étant la même pour toutes les solutions aqueuses.

Il peut sembler que le calcul de (24) exige une connaissance précise du mécanisme de conduction ou, au moins, une hypothèse assez détaillée. Or, il suffit d'admettre que la conduction est due à un transport de charge avec une certaine vitesse v. Nous arrivons ainsi à (15), (17), (18), (19) et (24) sans aucune hypothèse sur les détails du mécanisme de conduction.

L'expression (24) est donc indépendante des modalités du mécanisme de la conduction. Que la conduction soit effectuée par diffusion d'ions, ou par transport d'électrons ou de protons par des liaisons hydrogène, que le processus qui commande la vitesse soit l'orientation des liaisons hydrogène, ou le transfert de la charge d'une molécule à une autre, ces détails n'influent pas sur le problème du potentiel.

3. La réversibilité électrochimique.

La solution (4) de (1) s'applique au cas où le processus peut être renversé en apportant au système un travail extérieur. Pour simplifier, nous ne nous intéresserons dans ce qui suit qu'à des processus sans changement de pression ou de volume, qui sont rendus réversibles par un travail extérieur électrique. Avant d'appliquer (4) à des processus électrochimiques d'une façon quantitative, nous considérerons d'abord le mécanisme par lequel ces processus sont influencés par le travail extérieur apporté.

Le processus électrochimique le plus simple est le transfert d'une charge d'une solution à une autre. Comme la direction de ce transfert est celle du champ électrique, nous pouvons conduire la charge vers une électrode où vers l'électrode opposée en appliquant entre les électrodes un potentiel de sens et de grandeur convenables.

Quand deux liquides différents A et B sont mis en contact l'un avec l'autre, ils se mélangent par diffusion l'un dans l'autre. Ce processus n'est pas réversible, parce que nous ne pouvons pas séparer les deux liquides à une température quelconque. Par exemple, si les liquides sont des solutions aqueuses de HCl, dont l'une, A, est plus concentrée que l'autre, B, nous ne pouvons pas maintenir la discontinuité de concentration à la surface de séparation entre les deux liquides. Mais si nous apportons H_2 à deux électrodes, l'une placée dans A, l'autre dans B, et que nous appliquions entre ces deux électrodes un potentiel de façon à former, par hydrolyse, Cl à l'électrode qui se trouve dans A et H à l'électrode située dans B, nous pouvons nous arranger, en choisissant la grandeur du potentiel, pour que la vitesse de formation de HCl dans A par la réaction :

$$H + Cl \rightarrow HCl \tag{25}$$

soit égale à la vitesse, avec laquelle HCl quitte la solution A par diffusion. Nous arrivons au même résultat en apportant Cl_2 aux deux électrodes et en appliquant un potentiel de sens contraire, de manière à former H à l'électrode qui plonge dans A et Cl à l'électrode placée dans B. Dans ce dernier cas nous pouvons remplacer le Cl_2 gazeux par une combinaison d'un métal et de son chlorure, tel que $Ag + AgCl$ ou $Hg + Hg_2Cl_2$.

Le processus total est réversible, parce que la même quantité de H_2 ou Cl_2 gazeux, qui sort d'une électrode, entre dans l'autre.

Si la concentration de la solution B est zéro, la décomposition de HCl dans B est remplacée par celle de l'eau. Par conséquent, nous n'obtenons pas seulement Cl, mais aussi OH à l'électrode plongeant dans A. Une partie de cet OH réagit avec H pour former H_2O, mais une autre partie réagit avec Cl d'après la formule :

$$Cl + OH \rightarrow HClO \tag{26}$$

Si cette réaction est supprimée ou rendue réversible par un processus particulier, le processus total est encore réversible. Mais, en appliquant la formule (4), il faut tenir compte des deux processus, le potentiel total étant égal à la somme des potentiels des deux processus individuels. Il s'en suit que les formules que nous allons établir pour des concentrations finies, ne sont pas valables à dilution infinie. Pour simplifier, nous ferons abstraction de tels cas.

En général, pour qu'un élément de diffusion, contenant deux solutions avec un ion commun, soit réversible, il faut que les électrodes contiennent aussi

cet ion. Par exemple, l'élément (30) est réversible pour toutes solutions de chlorures pourvu que l'ion positif déplace Hg dans Hg_2Cl_2. Considérons, par exemple, deux solutions de KCl. Dans ce cas, K est libéré à la cathode et réagit avec l'eau pour former KOH + H, le H réagit avec HgCl pour former Hg + HCl et le HCl réagit avec le KOH pour former KCl + H_2O. Alors, l'élément est, en principe, réversible. Mais la réaction entre HCl et KOH dans la solution exige que les deux molécules se rencontrent. Les molécules KOH, qui ne réagissent pas avec HCl, forment à l'anode avec Cl des produits tels que KClO. En vue de la complexité des réactions chimiques dans un tel élément, nous limiterons la discussion aux cas plus simples du potentiel de diffusion entre deux solutions de HCl et du potentiel de contact sans diffusion entre deux solutions quelconques.

4. Le potentiel de contact.

A travers une surface de séparation entre deux métaux, on trouve un potentiel de contact :

$$V = \varphi_1 - \varphi_2 \qquad (27)$$

où φ_1 et φ_2 sont les énergies d'activation de l'émission électronique des deux métaux. On peut s'attendre à ce qu'un potentiel semblable s'établisse à travers la surface de séparation entre deux solutions.

φ_1 et φ_2 dans (27) sont les énergies libres associées au transfert d'électrons par les surfaces des métaux. Or, l'énergie libre associée au transfert d'une charge par une surface dans une solution est donnée par (24).

Dans ce cas, ν, le nombre de charges par molécule-gramme de charge, est, évidemment, $\nu = 1$. Alors, avec (9) et (24) :

$$V = \frac{RT}{23030}\, ln\, (\Lambda^*T \times \text{const.}) \qquad (28)$$

Le potentiel de contact entre deux solutions A et B est donc :

$$V_{A-B} = \frac{RT}{23030}\, ln\, \frac{\Lambda^*_A}{\Lambda^*_B} \qquad (29)$$

la constante étant la même pour les deux solutions.

5. Le potentiel de diffusion.

Nous avons déjà signalé, dans le paragraphe 3, d'une manière quantitative, comment le processus de diffusion d'une solution à une autre solution moins concentrée peut être renversé en apportant un travail électrique au système. Dans ce paragraphe-ci, nous donnerons un traitement quantitatif de ce phénomène.

Considérons, pour fixer les idées, l'élément :

$$+\ Hg \mid Hg_2Cl_2 \text{ solide},\ HCl(c_B),\ HCl(c_A),\ Hg_2Cl_2 \text{ solide} \mid Hg\ - \qquad (30)$$

où $c_A > c_B$. Nous appliquons un potentiel tel que Cl se forme à l'électrode + et H à l'électrode —. Le Cl formé à l'anode réagit avec Hg pour former Hg_2Cl_2 ; l'H formé à la cathode réagit avec Hg_2Cl_2 pour former 2 Hg + 2 HCl. Pour faciliter l'écriture, nous écrivons HgCl au lieu de Hg_2Cl_2. Les réactions sont donc :

$$+ : Hg + Cl \rightarrow HgCl \qquad (31)$$

$$- : HgCl + H \rightarrow Hg + HCl \qquad (32)$$

Alors, une charge qui passe à travers les solutions, transfère effectivement une molécule HCl et un atome Hg de B à A et une molécule HgCl d'A à B. En réalité, cependant, il n'y a que la molécule HCl qui passe à travers les solutions. Comme les énergies libres associées avec les processus :

$$Hg + Cl \rightarrow HgCl$$

$$HgCl \rightarrow Hg + Cl$$

sont les mêmes, mais de signe contraire, l'énergie libre totale associée avec le processus est la somme de celles du transfert d'une charge et d'une molécule HCl par diffusion.

Le processus de diffusion peut être divisé en deux processus particuliers :

1° on détruit une molécule dans B et crée une molécule dans A ;

2° on transforme le liquide de l'état originel à l'état activé de diffusion.

Le premier processus peut être réalisé par la vaporisation de la molécule dans B et sa condensation dans A. Le travail extérieur de ce processus est :

$$\varphi = RT\, ln\, \frac{p_A}{p_B} \qquad (33)$$

où p représente la tension de vapeur partielle de la molécule au-dessus de la solution.

Le second processus est associé à l'énergie libre d'activation de diffusion. Comme dans le cas du transfert d'une charge (paragraphe 4), nous avons, en tenant compte du sens contraire de la diffusion :

$$\varphi = -\, RT\, ln\, (k\, D) \qquad (34)$$

où k est une constante, qui peut être une fonction de la température, et D la vitesse de diffusion.

Le potentiel total est la somme de (29), (33) et (34) :

$$V_{A-B} = \frac{RT}{23030}\left(ln\, \frac{p_A}{p_B} + ln\, \frac{\Lambda_A^*}{\Lambda_B^*} + ln\, \frac{D_B}{D_A} \right) \qquad (35)$$

Si les solutions sont assez diluées, nous pouvons remplacer p par c dans (35). Pour deux solutions de HCl à concentrations différentes, nous pouvons admettre que :

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{\Lambda^*_A}{\Lambda^*_B} \qquad (36)$$

Le potentiel de l'élément (30) est donc :

$$V_{A-B} = \frac{RT}{23030}\, ln\, \frac{c_A}{c_B} \qquad (37)$$

En même temps que se produisent les processus que nous venons de discuter, il se peut que les deux solutions réagissent avec les électrodes. Evidemment, ce processus n'entre pas dans le processus réversible de diffusion.

Considérons maintenant l'élément :

$+$ Pt platiné | H_2, HCl(c_B), HCl (c_A), H_2 | Pt platiné — (38)

où $c_A > c_B$. Nous admettrons que Pt réagit avec l'acide pour former $PtCl_2$. La véritable composition de l'élément est donc :

$+$ Pt | $PtCl_2$ | H_2, HCl(c_A), HCl(c_B), H_2 | $PtCl_2$ | Pt — (39)

Cet élément diffère de l'élément (30) en ce que le métal monovalent a été remplacé par un métal bivalent et que H_2 est amené aux électrodes. Les réactions aux électrodes sont dans ce cas :

$$+ : Pt + 2\ Cl \rightarrow Pt\ Cl_2 \qquad (40)$$

$$H + Cl \rightarrow HCl \qquad (41)$$

$$- : Pt\ Cl_2 + 2\ H \rightarrow Pt + 2\ HCl \qquad (42)$$

$$H + H \rightarrow H_2 \qquad (43)$$

Alors, trois charges qui passent à travers les solutions, transfèrent deux molécules HCl, un atome Pt et un atome H de B à A et une molécule HCl et une molécule $PtCl_2$ d'A à B. Comme dans le cas précédent, le travail apporté a produit le transfert d'une molécule HCl de B à A. Mais dans ce cas le nombre ν des charges engagées dans ce transfert est $\nu = 3$. Alors :

$$V_{A-B} = \frac{RT}{23030}\left(\frac{1}{3}\, ln\, \frac{p_A}{p_B} + \frac{1}{3}\, ln\, \frac{D_B}{D_A} + ln\, \frac{\Lambda^*_A}{\Lambda^*_B}\right) \qquad (44)$$

ou, à des concentrations suffisamment faibles et avec (36) :

$$V_{A-B} = \frac{1}{3}\, \frac{RT}{23030}\left(ln\, \frac{c_A}{c_B} + 2\, ln\, \frac{\Lambda^*_A}{\Lambda^*_B}\right) \qquad (45)$$

Dans l'établissement des formules (35) et (44) pour le potentiel de diffusion, nous n'avons fait aucune hypothèse sur le mécanisme de la diffusion. Nous avons admis seulement que la diffusion est un processus cinétique du même type dans les deux solutions. La formule (36) n'est que très approximative, mais, dans les cas discutés, l'erreur est plus petite que l'erreur expérimentale.

6. Le potentiel de concentration.

L'élément de concentration réversible sans transfert est du type :

$+$ Pt platiné | H_2, HCl(c_B), Hg_2Cl_2 | Hg | Hg_2Cl_2, HCl(c_A), H_2 | Pt platiné — (46)

Il diffère de l'élément (38) en ce que les deux solutions sont séparées par une électrode intermédiaire solide, Hg_2Cl_2 | Hg | Hg_2Cl_2, qui empêche le transfert de HCl entre les deux solutions par diffusion immédiate. Mais on peut se figurer ce transfert par une diffusion de Cl entre les deux couches de Hg_2Cl_2. On peut remplacer l'électrode intermédiaire par AgCl | Ag | AgCl sans changer le potentiel de l'élément ou l'essentiel de son fonctionnement.

Nous admettons que la présence de l'autre métal, soit Hg, soit Ag, supprime les réactions (40) et (42), c'est-à-dire la formation de $PtCl_2$ et les réactions entre Pt et Cl et entre $PtCl_2$ et H.

Les réactions aux électrodes sont alors :

$$+ : H + Cl \rightarrow HCl \qquad (47)$$

$$- : H + H \rightarrow H_2 \qquad (48)$$

et à l'électrode intermédiaire :

$$- : H + HgCl \rightarrow Hg + HCl \qquad (49)$$

$$+ : Hg + Cl \rightarrow HgCl \qquad (50)$$

Dans ce cas, la présence de l'électrode intermédiaire cache l'origine des produits créés. Les réactions (47)-(50) indiquent cependant, qu'une charge, qui passe par les solutions, transfère deux molécules HCl de B à A. Alors, le potentiel de l'élément est :

$$V_{A-B} = \frac{RT}{23030}\left(2\, ln\, \frac{p_A}{p_B} + ln\, \frac{\Lambda^*_A}{\Lambda^*_B}\right) \qquad (51)$$

ou, si les solutions sont suffisamment diluées :

$$V_{A-B} = \frac{RT}{23030}\left(2\, ln\, \frac{c_A}{c_B} + ln\, \frac{\Lambda^*_A}{\Lambda^*_B}\right) \qquad (52)$$

Les observations que nous venons de faire sur l'établissement de (35) et (44) s'appliquent, évidemment, aussi à celle de (51).

En principe, l'élément (46) est une combinaison des éléments (30) et (38), avec la différence, seulement, que les réactions (40) et (42) sont supprimées en raison de la présence d'un métal, dont le chlorure est peu soluble. L'élément (46) n'est, en effet, rien d'autre que ces deux éléments accouplés en série, avec seulement la différence déjà signalée. Par conséquent, le potentiel dû au transfert de HCl doit être le double.

En principe, un élément avec transfert, tel que (38), ne diffère d'un élément sans transfert, tel que (46), qu'en ce que la diffusion dans les solutions est remplacée par une diffusion dans l'électrode intermédiaire. Par conséquent, les potentiels sont les mêmes, sauf que l'énergie libre d'activation de la diffusion n'entre pas dans la formule du potentiel de l'élément sans transfert.

7. Discussion des formules dérivées.

Le potentiel entre deux solutions a été calculé par de nombreux auteurs à partir d'hypothèses différentes sur la nature de la couche de diffusion : NERNST [4], PLANCK [5, 6], HENDERSON [7], LEWIS et SARGENT [8], HERMANS [9] et d'autres. Tous ces calculs ont en commun l'hypothèse, que les ions sont transférés individuellement d'une solution à l'autre avec des vitesses propres. Comme nous venons de le montrer, de telles hypothèses détaillées sur le mécanisme de la diffusion ne sont pas essentielles au problème du potentiel. Aussi, la vitesse de diffusion n'entre-t-elle dans les formules (35) et (44) du potentiel que comme une correction relativement petite, de l'ordre de l'erreur expérimentale. En effet, dans la première approximation, on peut négliger la diffusion et regarder les éléments, avec et sans transfert, comme égaux, pourvu que, naturellement, les réactions chimiques soient les mêmes dans les deux éléments.

La formule (29) pour le potentiel de contact est connue comme étant la formule de LEWIS et SARGENT. Elle suit la théorie de HENDERSON sous les conditions spéciales suivantes :

1. Les deux solutions ne contiennent que des ions univalents.

2. Les deux solutions contiennent un ion commun.

3. Les deux concentrations sont égales.

4. Les gradients de concentration sont constants dans la couche de diffusion.

Aucune de ces conditions n'entre dans l'établissement thermodynamique donné dans le paragraphe 4. Il est vrai que nous avons admis que les concentrations changent subitement à la surface de séparation. Il apparaît cependant que cette supposition n'est pas essentielle. Aussi, la formule (29) ne contient-t-elle que les conductivités des solutions originales.

La formule (29), déjà obtenue par les auteurs cités, a aussi été vérifiée par comparaison avec des données expérimentales pour lesquelles les conditions 1-3 ont été réalisées, à savoir pour des chlorures univalents [10, 11]. Or, elle est aussi applicable au cas où la première condition n'est pas réalisée, par exemple pour le potentiel entre HCl et des chlorures bivalents, comme le montre le tableau I, et celui entre K_2SO_4 et Na_2SO_4, comme le montre le tableau II. Les valeurs observées dans ces tableaux ont été données par HENDERSON.

TABLEAU I

$c_A = c_B = 0,1$. A : HCl, 18°

B :	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$ZnCl_2$
V_{A-B} observé	0,0340	0,0360	0,0350	0,0335	0,0365
V_{A-B} de (29)	0,0340	0,0341	0,0346	0,0361	0,0351

TABLEAU II

A : K_2SO_4 ; B : Na_2SO_4, 18°

$c_A = c_B$	0,1	0,04	0,02	0,01
V_{A-B} observé	0,0043	0,0046	0,0041	0,0033
V_{A-B} de (29)	0,0046	0,0046	0,0046	0,0045

La température de la mesure n'est pas donnée dans la publication de HENDERSON. Nous avons admis qu'elle était 18°.

L'accord est meilleur que celui obtenu par HENDERSON. Mais, HENDERSON a fait une correction pour les potentiels des électrodes, qui est basée sur l'hypothèse que les solutions sont incomplètement ionisées. Cette supposition est mal fondée. Par exemple, pour le degré d'ionisation de H_2SO_4 à $c = 0,1$, HENDERSON admet la valeur $\alpha = 0,58$ tandis que la valeur exacte est $\alpha = 1$ [12, 13]. Cette correction est, dans le tableau II, de l'ordre de 0,001 ou 25 % de la valeur totale, et, dans le tableau I de l'ordre de 0,005 ou 15 % de la valeur totale.

Au sujet des données du tableau I, HENDERSON, fait l'observation que la formule de PLANCK n'est pas applicable.

HENDERSON a aussi mesuré les potentiels entre H_2SO_4 et K_2SO_4 et entre H_2SO_4 et Na_2SO_4. Les valeurs observées et celles calculées de (29) sont portées dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III

A : H_2SO_4 ; B : K_2SO_4, 18°

$c_A = c_B$	0,1	0,04	0,03	0,02	0,01
V_{A-B} observé	0,0159	0,0159	0,0170	0,0155	0,0114
V_{A-B} de (29)	0,0217	0,0233	0,0236	0,0239	0,0246

TABLEAU IV

A : H_2SO_4, B : K_2SO_4, 18°

$c_A = c_B$	0,1	0,04	0,02	0,01
V_{A-B} observé	0,0206	0,0208	0,0147	0,0190
V_{A-B} de (29)	0,0265	0,0279	0,0285	0,0290

Une comparaison des valeurs observées et calculées montre que la formule (29) ne suffit pas dans ces cas.

La formule de Henderson :

$$V_{A-B} = \frac{RT}{23030} ln \frac{u_1 + 2c}{u_2 + 2v} \quad (53)$$

où u et v sont les nombres de transfert des ions, donne, par hasard, à peu près le même résultat que (29). En effet, avec $u_K = 64,6$; $u_H = 314$, $u_{Na} = 43,5$ et $v_{\frac{1}{2}SO_4} = 68$, la formule (53) donne $V_{A-B} = 0,0204$ pour H_2SO_4 — K_2SO_4 et $V_{A-B} = 0,0229$ pour H_2SO_4 — Na_2SO_4. Mais Henderson fait une correction de — 0,0045 pour H_2SO_4 — K_2SO_4 à $c = 0,1$ et de — 0,0038 pour H_2SO_4 — Na_2SO_4 à $c = 0,1$ en admettant que $\alpha = 0,58$ pour H_2SO_4 et $\alpha = 0,72$ K_2SO_4. La formule de Henderson n'est donc pas plus exacte que la formule (29).

Etantdonné la bonne concordance montrée dans les tableaux I et II, l'échec dans l'application aux potentiels dans les tableaux III et IV montre que le potentiel n'est pas seulement celui de contact.

Le potentiel de l'élément (30) de concentration avec transfert a été mesuré par Getman [14, 15] à 25°. Ces valeurs ainsi que celles calculées de (37) sont portées dans le tableau V.

Tableau V

c_A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	1,0
c_B	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,1
V_{A-B} observé	0,11130	0,07278	0,05595	0,01684	0,04000	0,05900
V_{A-B} de (37)	0,1183	0,0768	0,0591	0,0179	0,0427	0,0591

Pour le même élément Cybulski et Dunin-Borkowski [15, 16] ont mesuré à 25° et pour $c_A = 0,1$, $c_B = 0,01$, $V_{A-B} = 0,0964$ et France et Moran [15, 17] à 23° et aux mêmes concentrations, $V_{A-B} = 0,09612$.

Le potentiel de l'élément (38) de concentration avec transfert a été mesuré par Mac-Intosh [15, 18] à 18° et par Cibulski et Dunin-Borkowski [15, 16] à 22°. Ces données sont portées sur le tableau VI avec les valeurs calculées pour 18° de (45).

France et Moran [15, 17] ont trouvé à 25° avec $c_A/c_B = 10$, $V_{A-B} = 0,01947$.

L'établissement de la formule (51) pour le potentiel d'un élément de concentration sans transfert, l'élément (46), est presque évident. Aussi, a-t-elle été donnée déjà dans la littérature, mais sans correction pour le potentiel de contact. Une comparaison avec les données expérimentales à 18° de Mac-Intosh [15, 18] est portée dans le tableau VII.

Le potentiel pour $c_A = 0,1$, $c_B = 0,01$ du même élément selon Tolman et Ferguson [15, 19] est $V_{A-B} = 0,10913$.

L'accord entre les valeurs calculées et observées est entièrement satisfaisant. La même bonne concordance est trouvée pour l'élément :

$$Ag \mid AgCl, LiCl\ (c_A) \mid Li\ amalg. \mid LiCl\ (c_B), AgCl \mid Ag \quad (54)$$

d'après les mesures de Mac-Innes et Beattie [20].

La comparaison avec des données expérimentales plus récentes est rendue difficile par l'emploi d'une ou deux électrodes intermédiaires d'une solution de KCl saturée. Par exemple, l'élément :

$$Pt \mid Cl_2, HCl\ (c_A = 1,0) \mid n — KCl \mid HCl\ (c_B = 0,1), Cl_2 \mid Pt \quad (55)$$

a, d'après Wilke et Kieninger [21], le potentiel $V_{A-B} = 0,0685$, et l'élément :

$$Ag \mid AgCl \mid KCl\ sat. \mid HCl\ (c_A = 1,0), HCl\ (c_B = 0,1) \mid KCl\ sat. \mid AgCl \mid Ag \quad (56)$$

selon Ferguson, Van Lente et Hitchens [22] le potentiel $V_{A-B} = 0,038$ à 25°.

Le potentiel de l'élément (30) sans électrodes intermédiaires est (tableau I) $V_{A-B} = 0,0590$ à 25°. L'effet apparent d'une électrode intermédiaire est donc d'introduire un potentiel de + 0,010 si elle est placée entre les solutions, et de — 0,010 si elle est placée entre les électrodes et les solutions.

8. Conclusion.

C'est une des faiblesses de la thermodynamique, de ne donner aucun renseignement sur le mécanisme par lequel se produit un changement d'état. Mais, d'autre

Tableau VI

c_A	1	1	1	0,1	0,1	0,01
c_B	0,1	0,01	0,001	0,01	0,001	0,001
V_{A-B} observé [14, 17]	0,0183	0,0350	0,0544	0,0183	0,0360	0,0216
V_{A-B} observé [14, 15]				0,0195	0,0385	
V_{A-B} de (45)	0,0168	0,0352	0,0531	0,0185	0,0373	0,0185

Tableau VII

c_A	1	1	1	0,1	0,1	0,01
c_B	0,1	0,01	0,001	0,01	0,001	0,001
V_{A-B} observé	0,1174	0,2253	0,3394	0,1132	0,2295	0,1328
V_{A-B} de (29)	— 0,0039	— 0,0052	— 0,0057	— 0,0013	— 0,0019	— 0,0010
V_{A-B} de (52)	0,1118	0,2261	0,3411	0,1144	0,2294	0,1147

part, c'est justement sa force de permettre l'étude d'un changement d'état sans connaissance détaillée de son mécanisme. Nous avons déjà souligné que les formules, que nous venons d'établir, ne dépendent ni du mécanisme de la conduction, ni de celui de la diffusion.

Le potentiel se compose de trois parties :

1. Le potentiel de contact :

$$V = \frac{RT}{23030}\, ln \,\frac{A^*_A}{A^*_B}$$

2. Le potentiel de transfert :

$$V = \nu\, \frac{RT}{23030}\, ln \,\frac{p_A}{p_B}$$

où ν est le nombre de molécules-gramme transférées par unité de charge.

3. Le potentiel de diffusion :

$$V = \nu\, \frac{RT}{23030}\, ln \,\frac{D_B}{D_A}$$

où ν est le nombre de molécules-gramme transférées par diffusion par unité de charge.

Comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe 1, la difficulté principale dans les applications de ces formules c'est la détermination de ν, c'est-à-dire des réactions chimiques, qui se passent dans l'élément. Dans les quelques cas simples, que nous venons de traiter en détail, l'accord entre les potentiels calculés et observés est assez bon pour qu'on puisse croire à la validité des formules. Dans d'autres cas moins simples, tels que les potentiels entre H_2SO_4 et K_2SO_4 et des éléments (55) et (56) avec des électrodes intermédiaires de KCl, nous ne connaissons pas toutes les réactions chimiques et, par conséquent, nous ignorons la vraie valeur de ν. Sans connaissance des réactions chimiques et de la valeur de ν, l'application des formules, qui contiennent ν, est, évidemment, hors de question.

Ce travail a été fait dans le Laboratoire d'Avesta Jernverks AB, Avesta, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé à publier ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. G. Owe Berg. — *Appl. Scient. Res.* (sous presse).
(2) T. G. Owe Berg. — *J. chim. phys.* (1954), **51**, 161.
(3) T. G. Owe Berg. — *J. chim. phys.* (1953), **50**, 247.
(4) W. Nernst. — *Z. physik Chem.* (1889), **4**, 129.
(5) M. Planck. — *Ann. Physik* (1890), **40**, 561.
(6) M. Planck. — *Berl. Akad. Ber.*, **1927**, 285 ; **1929**, 9.
(7) P. Henderson. — *Z. physik. Chem.* (1907), **59**, 118.
(8) G. N. Lewis et L. W. Sargent. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1909), **31**, 363.
(9) J. J. Hermans. — *Rec. trav. chim.* (1937), **56**, 635.
(10) D. A. MacInnes et Y. L. Yeh. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1921), **43**, 2563.
(11) A. Euckern. — *Lehrbuch der chemischen Physik* 1102, **II**, Leipzig, (1949).
(12) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1952), **267**, 334.
(13) N. R. Rao. — *Indian J. Physics* (1940), **14**, 143.
(14) F. H. Getman. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1920), **42**, 1561.
(15) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, **6**, Berlin, 1927.
(16) N. Cybulski et J. Dunin-Borkowski. — *Anz. Krakau Akad.*, **1909**, 660.
(17) W. G. France et W. H. Moran. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1924), **46**, 23.
(18) L. R. MacIntosh. — *J. Phys. Chem.* (1898), **2**, 280.
(19) R. C. Tolman et A. L. Ferguson. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1912), **34**, 243.
(20) D. A. MacInnes et J. A. Beattie. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1920), **42**, 1117.
(21) E. Wilke et O. Kieninger. — *Z. physik. Chem.* (1925), **116**, 215.
(22) A. L. Ferguson, K. Van Lente et R. Hitchens. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1932), **54**, 1279.

ÉTUDE DE L'EFFET DE LA POLYDISPERSITÉ ET DE LA CONCENTRATION SUR LA DIFFUSION DE TRANSLATION

par M. DAUNE et H. BENOIT

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg)

Manuscrit reçu le 27-3-54

SOMMAIRE

Dans ce travail théorique, on montre qu'en utilisant dans la mesure du coefficient de diffusion de translation de substances macromoléculaires, une méthode interférométrique précédemment décrite, il est possible de faire une étude systématique de l'influence de la polydispersité et de la concentration. Les résultats expérimentaux extrapolés à concentration nulle permettent de définir facilement deux coefficients moyens $< D_1 >$ et $< D_2 >$ tels que $< D_1 > \geq < D_2 >$, quelle que soit la fonction de distribution. En supposant d'autre part une variation linéaire de D avec la concentration, $D = D_0 (1 + \alpha c)$, l'étude des courbes en fonction de c permet le calcul de D_0 et α.

Ces résultats s'appliquent essentiellement au cas où les variations introduites tant par la polydispersité que par les effets de concentration ne sont pas trop grandes. Ils apportent alors des renseignements complets sur le phénomène de diffusion de translation des macromolécules en solution.

INTRODUCTION

L'étude de la diffusion de translation d'une solution macromoléculaire permet de caractériser les molécules en solution par leur constante de diffusion de translation D.

Ceci suppose l'existence en solution d'une seule espèce de masse moléculaire définie M (milieu monodispersé) et l'absence d'interactions hydrodynamiques ou énergétiques entre les molécules.

Ces conditions sont malheureusement rarement remplies simultanément. D'une part la polydispersité, c'est-à-dire l'existence simultanée d'un très grand nombre d'espèces chimiquement identiques, mais de masses moléculaires différentes, l'effet de concentration d'autre part modifient l'allure du phénomène.

Par les méthodes classiques d'étude de la diffusion de translation [LAMM [1], SVENSSON [2], GOUY [3]], l'étude d'un tel milieu présente des difficultés considérables car il n'est pas possible de séparer les deux effets [4, 5].

Aussi avons-nous cherché, en utilisant une méthode interférométrique décrite par SCHEIBLING [6, 7], à faire l'étude systématique de ces deux effets en séparant nettement leur influence respective, et à voir comment on peut interpréter les résultats lorsqu'ils sont présents simultanément.

Cette étude nous permettra à la fois de donner une méthode simple de caractérisation de la polydispersité, et de préciser la loi de variation de D en fonction de la concentration.

RAPPEL DE LA MÉTHODE ET DES RÉSULTATS DANS LE CAS D'UNE SUBSTANCE MONODISPERSÉE ET OU D EST INDÉPENDANT DE LA CONCENTRATION

Les deux faisceaux d'un interféromètre à rayons séparés (miroirs de JAMIN modifiés) traversent la cuve à diffusion, à une égale distance a de la surface de séparation initiale entre solvant et solution.

La différence de marche initiale, correspondant à N franges pour la lumière utilisée, tend progressivement vers zéro, au fur et à mesure du progrès de la diffusion.

On enregistre alors en fonction du temps t, les instants de passage des maxima et minima de lumière. Si, entre le passage de deux franges successives, s'écoule un temps δt on a :

$$\frac{1}{\delta t} = \frac{a\,N}{2\sqrt{\pi D}}\, t^{-3/2}\, e^{-\frac{a^2}{4\,Dt}} \qquad (1)$$

En portant $\log \frac{t^{3/2}}{\delta t}$ en fonction de $\frac{1}{t}$ on obtient une droite dont la pente $\frac{a^2}{4D}$ permet le calcul de D.

On peut aussi en prolongeant cette droite jusqu'au temps infini $\left(\frac{1}{t} = 0\right)$, mesurer son ordonnée à l'origine $Y_0 = \frac{a\,N}{2\sqrt{\pi D}}$ qui permet, connaissant N

(d'après une mesure classique d'indice), une deuxième détermination de D. L'égalité des deux valeurs obtenues nous assure de la monodispersité du milieu et de la validité des hypothèses de calcul permettant d'obtenir (1) à partir de l'équation de Fick.

II. CAS D'UN MILIEU POLYDISPERSÉ, OU D EST INDÉPENDANT DE C

A. Généralités.

On attribue en général à un milieu polydispersé une courbe de répartition des masses moléculaires des espèces en solution. Plus exactement nous appellerons :

$$\frac{dn}{n} = f(M)\, dM$$

la fraction en nombre des molécules de poids moléculaire compris entre M et M + dM.

Dans cette expression f(M) est la fonction de distribution normée qui caractérise la polydispersité et sa connaissance résoudrait complètement le problème de la polydispersité.

Mais la détermination de f est difficile et on se contente en général de donner une idée de la polydispersité par différentes valeurs moyennes, c'est-à-dire différents moments de la fonction f(M).

Il est préférable de pouvoir déterminer plusieurs de ces moments par une seule méthode, ce qui augmente considérablement la précision et la rapidité de la mesure.

Récemment Benoit [8] a pu montrer comment, dans certaines conditions, l'étude de la diffusion de la lumière fournissait les trois moyennes classiques :

$$M_n = \frac{\int M\, f(M)\, dM}{\int f(M)\, dM} \qquad M_p = \frac{\int M^2\, f(M)\, dM}{\int M\, f(M)\, dM}$$

$$M_z = \frac{\int M^3\, f(M)\, dM}{\int M^2\, f(M)\, dM}$$

Il est évident que la diffusion de translation qui caractérise les molécules par leur coefficient de diffusion D, donnera des moyennes sur D. A un milieu polydispersé correspondra alors une courbe de distribution g(D), g(D) dD étant la fraction en nombre des molécules dont le coefficient de diffusion est compris entre D et D + dD.

Si l'on admet, ce qui semble vérifié expérimentalement, que D est relié à la masse M par la relation :

$$D = KM^{-\alpha}$$

où α est toujours > 1, on voit qu'à une répartition de masse f(M) donnée, va correspondre une répartition g(D) plus resserrée. Cela revient à dire que si l'on cherche à caractériser la polydispersité de masses par la mesure de D, les valeurs moyennes seront plus rapprochées que celles obtenues sur M, et par suite la méthode n'est pas très sensible.

Il se peut cependant qu'un milieu monodispersé en masse présente, sous l'effet par exemple de ramifications ou d'isoméries, une certaine polydispersité de forme. Dans ce cas, la diffusion de translation constitue une méthode de choix pour mettre ces phénomènes en évidence.

B. Equation générale dans le cas d'un milieu polydispersé

Si on admet que la variation avec la concentration de l'indice de réfraction d'une solution, $\frac{dn}{dc}$, garde la même valeur pour toutes les espèces de molécules en solution et si l'on suppose d'autre part que D est indépendant de c et qu'il n'y a ni interaction ni entraînement respectif des espèces entre elles, on peut généraliser l'équation (1) et écrire :

$$\frac{1}{\delta t} = \frac{a\,N}{2\sqrt{\pi}}\, t^{-3/2} \int_0^{\infty} \frac{g(D)}{\sqrt{D}}\, e^{-\frac{a^2}{4\,Dt}}\, dD \qquad (2)$$

En utilisant la même représentation que pour (1), on a :

$$\log \frac{t^{3/2}}{\delta t} = \log. \frac{a\,N}{2\sqrt{\pi}} + \log \int_0^{\infty} \frac{g(D)}{\sqrt{D}}\, e^{-\frac{a^2}{4\,Dt}}\, dD \qquad (3)$$

La courbe représentative n'est plus en général une droite et son étude doit nous donner des informations sur la polydispersité.

α) *Recherche de la fonction de répartition g (D).*

Il existe en principe une méthode permettant de déterminer g(D) à partir des données expérimentales. En revenant à l'expression (2) et en posant :

$$\frac{1}{D} = \rho \qquad Y_1 = \frac{a\,N}{2\sqrt{\pi}}$$

$$\frac{a^2}{4\,t} = \tau \qquad g_1(\rho) = \rho^{-3/2}\, g\left(\frac{1}{\rho}\right)$$

on obtient :

$$Y(\tau) = Y_1 \int_0^{\infty} g_1(\rho)\, e^{-\rho\tau}\, d\rho \qquad (4)$$

Cette relation définit une transformation de LAPLACE entre $Y(\tau)$ et $g_1(v)$, d'où l'on en tire par une inversion classique :

$$g_1(v) = \frac{1}{2\pi i\, Y_1} \int_{c - i\infty}^{c + i\infty} Y(\tau)\, e^{v\tau}\, d\tau \qquad (5)$$

et finalement :

$$g(D) = \frac{D^{-3/2}}{2\pi i\, Y_1} \int_{c - i\infty}^{c + i\infty} Y(\tau)\, e^{\frac{\tau}{D}}\, d\tau \qquad (6)$$

Ce procédé, séduisant de prime abord est difficile à utiliser dans la pratique. En effet la courbe expérimentale $Y(\tau)$ est trop mal définie, en particulier dans sa branche infinie correspondant à $t = 0$, pour qu'on puisse espérer une précision suffisante sur $g(D)$.

La situation est analogue à celle rencontrée dans l'analyse des spectres de temps de relaxation [9], où là aussi cette solution est toute théorique.

Dans l'impossibilité pratique de déterminer ainsi $g(D)$ on peut essayer plus simplement de partir d'une fonction arbitraire à un ou plusieurs paramètres, et de chercher pour ces paramètres, les valeurs qui permettent de faire coïncider la courbe expérimentale et la courbe théorique.

Introduisons d'abord la variable $v = \frac{D_0}{D}$, D_0 étant définie par :

$$D_0 = \int_0^{\infty} g(D) \,.\, D \,.\, dD$$

et prenons par exemple la fonction normée à 1 paramètre :

$$g(D) = \frac{1}{D_0} \frac{(\beta)^{\beta+1}}{\Gamma(\beta+1)} v^{\beta+2} e^{-\beta v} \qquad (7)$$

où β est un paramètre d'autant plus grand que la distribution est plus serrée.

En posant cette fois $\tau = \frac{a^2}{4\, D_0\, t}$, il vient en portant dans (4) :

$$Y(\tau) = Y_1 \frac{1}{\sqrt{D_0}} \frac{(\beta)^{\beta+1}}{\Gamma(\beta+1)} \int_0^{\infty} v^{\beta+1/2} e^{-(\beta+\tau)v} dv \qquad (8)$$

Après intégration et mise sous la forme habituelle, on obtient finalement :

$$\log Y(\tau) = \log \frac{Y_1}{\sqrt{\beta\, D_0}} \frac{\Gamma(\beta + 3/2)}{\Gamma(\beta+1)} - (\beta + 3/2) \log\left(1 + \frac{\tau}{\beta}\right) \qquad (9)$$

Quand τ devient petit ($t \to \infty$), $\log\left(1 + \frac{\tau}{\beta}\right)$ peut être confondu avec $\frac{\tau}{\beta}$ et ceci d'autant plus rapidement que β est plus grand.

La courbe définie par (9) tend donc vers une droite. Mais les valeurs de D déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite ne sont plus égales.

Ce cas se rencontrant fréquemment, il va être intéressant de relier les deux grandeurs qui définissent la droite limite (pente et ordonnée à l'origine) à des valeurs moyennes bien définies que nous allons calculer, quelle que soit la forme de $g(D)$.

β) *Calcul des moyennes* $<D_1>$ et $<D_2>$.

Effectuons sur (3) un développement en série de $e^{-\frac{a^2}{4Dt}}$ au voisinage de 1. Quand t devient suffisamment grand, on peut écrire avec une bonne approximation :

$$\log Y = \log Y_1 + \log \left\{ \int_0^{\infty} g(D)\, D^{-1/2}\, dD - \frac{a^2}{4t} \int_0^{\infty} g(D)\, D^{-3/2}\, dD \right\} = \log \left\{ Y_1 \int_0^{\infty} g(D)\, D^{-1/2}\, dD \right\}$$

$$- \log \left\{ 1 - \frac{a^2}{4t} \frac{\int_0^{\infty} g(D)\, D^{-3/2}\, dD}{\int_0^{\infty} g(D)\, D^{-1/2}\, dD} \right\} \qquad (10)$$

Quand $t \to \infty$, la courbe définie par (10) tend vers une droite d'ordonnée à l'origine :

$$\log.\ Y_1 \int_0^{\infty} g(D)\, D^{-1/2}\, dD$$

et de pente :

$$\frac{a^2}{4} \frac{\int_0^{\infty} g(D)\, D^{-3/2}\, dD}{\int_0^{\infty} g(D)\, D^{-1/2}\, dD}$$

On peut donc définir, par le même procédé qu'au chapitre I, deux coefficients de diffusion moyens :

$$<D_1> = \frac{1}{\left\{ \int_0^{\infty} g(D)\, D^{-1/2}\, dD \right\}^2}$$

$$<D_2> = \frac{\int_0^{\infty} g(D)\, D^{-1/2}\, dD}{\int_0^{\infty} g(D)\, D^{-3/2}\, dD} \qquad (11)$$

En faisant le changement de variable $\frac{1}{\sqrt{D}} = u$ et puisque : $\int_0^{\infty} g(D)\, dD = 1$, il vient :

$$<D_1> = \left\{ \frac{\int h(u)\, u^{-3}\, du}{\int h(u)\, u^{-2}\, du} \right\}^2$$

$$<D_2> = \frac{\int h(u)\, u^{-2}\, du}{\int h(u)\, du}$$

Si on introduit $S(u) = u^{-3} h(u)$ et si on note $S_0\ S_1\ S_2$ ... les moments successifs de la fonction S, on trouve :

$$< D_1 > = \frac{(S_0)^2}{(S_1)^2} \qquad < D_2 > = \frac{S_1}{S_3}$$

d'où :

$$\frac{< D_1 >}{< D_2 >} = \frac{(S_0)^2\ S_3}{(S_1)^3}$$

Or, d'après les inégalités de LIAPOUNOFF on a, quelle que soit la fonction S :

$$(S_1)^3 \leqslant (S_0)^2\ S_3$$

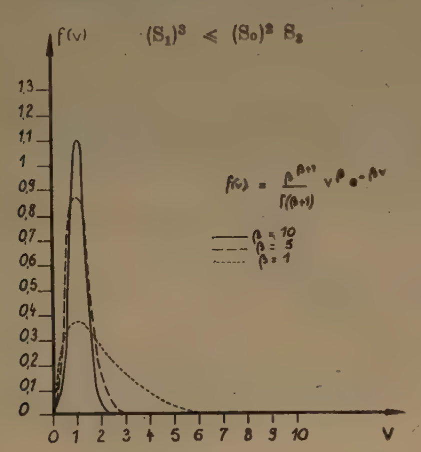


Fig. 1. — Allure de la fonction de répartition $f(v)$ en fonction du paramètre de distribution β

Sans faire aucune hypothèse sur la forme de g (D), on aura donc toujours :

$$D_1 \geqslant D_2 \qquad (12)$$

l'égalité traduisant la monodispersité.

Fig. 2. — Variation du rapport $\frac{< D_1 >}{< D_2 >}$ avec le paramètre β.

Dans la mesure où la courbe (10) est déterminée avec assez de précision, on possède dans la comparaison de D_1 et D_2 un critère sûr de polydispersité.

On peut vérifier qu'en portant (7) dans (11), on retrouve les mêmes valeurs de D_1 et D_2 que d'après (9) :

$$< D_1 > = \beta\ D_0 \left(\frac{\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(\beta+3/2)} \right)^2 \qquad < D_2 > = \frac{\beta\ D_0}{\beta + 3/2}$$

Par suite dans le cas d'une fonction de répartition telle que (7), il est possible d'après la mesure de $< D_1 >$ et de $< D_2 >$, de calculer β et D_0, c'est-à-dire de caractériser complètement la distribution. Les figures 1 et 2 montrent la variation du rapport $\frac{< D_1 >}{< D_2 >}$ et de la forme de la répartition en fonction de β.

III. CORPS MONODISPERSÉ MAIS DONT LE COEFFICIENT DE DIFFUSION VARIE AVEC LA CONCENTRATION

L'hypothèse faite jusqu'à présent de l'indépendance de D avec la concentration n'est vraie qu'en l'absence de toutes interactions entre molécules de soluté, c'est-à-dire pratiquement à concentration nulle.

Si l'extrapolation à $c = 0$ est toujours possible, il est cependant très intéressant de connaître la loi de variation de D avec c, non seulement pour préciser l'allure de l'extrapolation, et donc la faciliter, mais encore pour en tirer des renseignements sur la nature des interactions.

Le phénomène de diffusion obéit toujours à la loi de FICK sous son expression générale :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \qquad (13)$$

Or, quelle que soit la forme de la fonction $D(c)$, on ne peut donner une solution analytique rigoureuse pour $c(x, t)$. Aussi diverses solutions ont-elles été proposées pour la résolution de (13), qu'on peut classer en trois groupes.

1° Une méthode graphique due à BOLTZMANN [10] et permettant d'obtenir point par point $D(c)$ sans intégrer (13). On peut en effet montrer facilement qu'après transformations, (13) peut s'écrire :

$$D = \frac{1}{2\ t\ \frac{dc}{dx}} \int_x^{\infty} \frac{dc}{dx}\ x\ dx \qquad (14)$$

Si l'expérience donne $\frac{dc}{dx}$ en fonction de x on peut par intégration graphique calculer D (x) et par suite $D(c)$.

Divers auteurs parmi lesquels CALVET [11], BECKMANN et ROSENBERG [12], HALL [13], STOKES [14],

SCHICK et SINGER [15], l'ont reprise ou modifiée pour l'adapter à des procédés expérimentaux particuliers. Remarquons que ce procédé graphique s'applique sans difficulté aux résultats expérimentaux de la méthode de SCHEIBLING. Si on tient compte du fait que la méthode nous donne $\frac{dc}{dt}$ en fonction de t, on peut transformer (13) en :

$$D(t) = \frac{a^2}{4\,t^{3/2}\,\frac{dc}{dt}} \int_t^{\infty} \frac{1}{\sqrt{t}}\,\frac{dc}{dt}\,dt \qquad (15)$$

et calculer $D(t)$ d'où $D(c)$ par planimétrie.

2° Par introduction d'une succession de changement de variables et de fonctions, on peut avec des hypothèses restrictives sur l'allure de $D(c)$ donner une solution rigoureuse de (13). Mais on n'utilise les courbes expérimentales que par comparaison avec des courbes calculées numériquement à partir de valeurs données de paramètres [FUJITA [16], CRANK et HENRY [17]].

3° A partir d'une expression analytique de $D(c)$ on peut chercher une solution approchée de (13), mais mise sous une forme analytique suffisamment simple. LIOUBOV [18] l'avait déjà appliqué à la diffusion dans les métaux. Récemment GILLIS et KEDEM [19] en ont tenté une application à la méthode de LAMM.

Nous avons repris ce calcul pour l'appliquer à la méthode de SCHEIBLING, où il conduit à des résultats très simples et directement utilisables.

Calcul de c (x,t).

On suppose que $D(c)$ peut toujours se mettre sous la forme d'un développement en série :

$$D = D_0\,(1 + \alpha c + \beta c^2 + \ldots\ldots)$$

La solution générale de (13), $c(x, t)$ sera aussi fonction des paramètres α, β... et pourra toujours, si ces paramètres sont petits, être développée en fonction de leurs puissances successives.

$$c(x, t, \alpha, \beta\ldots\ldots) = c(x, t, o\ \ldots\ldots) + \alpha G_1 + \beta G_2 + \ldots\ldots + \alpha^2 H_1 + \beta^2 H_2 + \ldots\ldots$$

où $c(x, t, o\ldots)$ représente la solution pour $D = D_0$ et $G_1 G_2 \ldots H_1 H_2 \ldots$ sont des fonctions de x et de t qu'on peut déterminer de proche en proche.

Nous nous sommes limités à la forme :

$$D = D_0\,(1 + \alpha c) \qquad (16)$$

et à un développement de c réduit au premier terme en α :

$$c(x, t) = F + \alpha G_1 \qquad (17)$$

où F est la solution classique pour $\alpha = 0$ et les conditions initiales habituelles, soit :

$$F = \frac{c_0}{2}\left\{1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right)\right\}.$$

avec :

$$\Phi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}} e^{-x^2}\,dx$$

Effectuons d'abord un changement de variable qui permettra de mettre (13) sous forme réduite, posons :

$$u = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}.$$

(13) prend la forme :

$$\frac{1}{D_0}\,\frac{d}{du}\left(D\,\frac{dc}{du}\right) = -\,2\,u\,\frac{dc}{du} \qquad (18)$$

Si on remplace D par son expression, il vient :

$$\frac{d^2 c}{du^2} + 2\,u\,\frac{dc}{du} = -\,\frac{\alpha}{2}\,\frac{d^2}{du^2}\,(c^2) \qquad (19)$$

en introduisant (17), on a le système :

$$F'' + 2\,u\,F' = 0 \qquad (20)$$

$$G''_1 + 2\,u\,G'_1 = -\,\tfrac{1}{2}\,\frac{d^2}{du^2}\,(F + \alpha G_1)^2 \qquad (21)$$

(20) est évidemment vérifiée identiquement par :

$$F = \frac{c_0}{2}\,(1 - \Phi)$$

Si on néglige les termes en α dans (21) on peut écrire :

$$G_1'' + 2\,u\,G_1' = -\,\frac{c_0^2}{8}\,\frac{d^2}{du^2}\,(1 - \Phi)^2 \qquad (22)$$

L'intégration se fait sans difficulté et conduit à :

$$G_1 = G_0 + \frac{k\sqrt{\pi}}{2}\,\Phi - \frac{c_0^2}{4}\left\{\frac{\Phi}{2} + \frac{\Phi^2}{2} - \frac{u e^{-u^2}(1 - \Phi)}{\sqrt{\pi}} + \frac{e^{-2u^2} - 1}{\pi}\right\} \qquad (23)$$

G_0 et k sont deux constantes d'intégration que l'on détermine par les conditions initiales :

$$G_1 = 0 \text{ pour } u = \pm\,\infty$$

et les conditions aux limites :

$$G_1 = 0 \text{ pour } u = 0$$

La fonction G prend deux expressions différentes dans le domaine du solvant et dans le domaine de la solution.

Mais comme dans la méthode de SCHEIBLING intervient seule la différence des concentrations Δc

n deux abscisses symétriques par rapport à la surface de séparation, on a finalement :

$$\Delta c = c_0 \left\{ \Phi - \frac{\alpha c_0}{2\sqrt{\pi}} \, u e^{-u^2} \right\}$$

et en revenant aux notations du chapitre I.

$$\frac{1}{\delta t} = \frac{a\mathrm{N}}{2\sqrt{\pi \mathrm{D}_0}} t^{-3/2} e^{-\frac{a^2}{4 \mathrm{D}_0 t}} \left\{ 1 + \frac{\alpha c_0}{2} \left(\frac{a^2}{4 \mathrm{D}_0 t} - \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (23)$$

$$\log \mathrm{Y} = \log \mathrm{Y}_0 - \frac{a^2}{4 \mathrm{D}_0 t} + \log \left\{ 1 + \frac{\alpha c_0}{2} \left(\frac{a^2}{4 \mathrm{D}_0 t} - \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (24)$$

La courbe obtenue n'est plus une droite et présente la même allure, pour $\alpha > 0$, que celle d'un corps polydispersé.

Si l'on écrit (24) sous la forme :

$$\log \mathrm{Y} = \log \mathrm{Y}_0 \left(1 - \frac{\alpha c_0}{4} \right) - \frac{a^2}{4 \mathrm{D}_0 t} + \log \left(1 + \frac{\frac{\alpha c_0}{2}}{1 - \frac{\alpha c_0}{4}} \frac{a^2}{4 \mathrm{D}_0 t} \right) \quad (25)$$

on voit que lorsque t devient suffisamment grand l'équation (25) devient celle d'une droite d'ordonnée à l'origine :

$$\log \mathrm{Y}_0 \left(1 - \frac{\alpha c_0}{4} \right)$$

et de pente :

$$\frac{a^2}{4 \mathrm{D}_0} \cdot \frac{1 - \frac{3 \alpha c_0}{4}}{1 - \frac{\alpha c_0}{4}}$$

ce qui permet, par analogie avec ce que nous avons vu dans le cas de la polydispersité, de définir deux coefficients de diffusion :

$$\mathrm{D}_1 = \frac{\mathrm{D}_0}{\left(1 - \frac{\alpha c_0}{4} \right)^2} \qquad \mathrm{D}_2 = \mathrm{D}_0 \frac{1 - \frac{\alpha c_0}{4}}{1 - 3 \frac{\alpha c_0}{4}}$$

On peut facilement déterminer D_0 et α à partir de D_1.

On peut faire de même à partir de l'expression de D_2 en fonction de c_0.

Le fait de retrouver les mêmes valeurs pour D_0 et α constitue une vérification de la méthode et par suite des hypothèses de départ du calcul.

Il est bien évident en particulier que si le terme αc_0 n'est plus suffisamment petit devant 1, les simplifications adoptées dans le calcul ne sont plus justifiées.

IV. INFLUENCE SIMULTANÉE DE LA POLYDISPERSITÉ ET DE LA CONCENTRATION

La forme des courbes représentant les résultats expérimentaux dépendant à la fois de la polydispersité et des effets de concentration, il est impossible de distinguer *a priori* l'influence des deux phénomènes.

L'interprétation des résultats serait d'autant plus délicate que la fonction $\mathrm{D}(c)$ n'est pas nécessairement la même pour toutes les espèces de molécules.

Suivant les méthodes classiques du dépouillement des mesures sur les macromolécules en chaîne, nous sommes amenés à essayer d'extrapoler à concentration nulle les courbes expérimentales obtenues à différentes concentrations afin de nous ramener au cas où les interactions sont nulles, c'est-à-dire au cas étudié au chapitre II.

On trace le réseau des courbes $\log \frac{t^{3/2}}{\delta t}$ en fonction de $\frac{1}{t}$. Pour une valeur donnée de $\frac{1}{t}$, on calcule les quantités $\frac{\mathrm{Y}}{c_0}$. L'extrapolation de la courbe $\frac{\mathrm{Y}}{c_0} = f(c_0)$ conduit à une valeur Y_0 correspondant à $c_0 = 0$. La courbe de $\log \mathrm{Y}_0$ en fonction de $\frac{1}{t}$ sera la courbe cherchée et sur elle on pourra effectuer l'étude développée au chapitre II afin de mettre en évidence la polydispersité du système. On pourra de plus déterminer le coefficient de la variation de D avec c. (Un exemple de ce procédé d'extrapolation est donné dans la figure 3.)

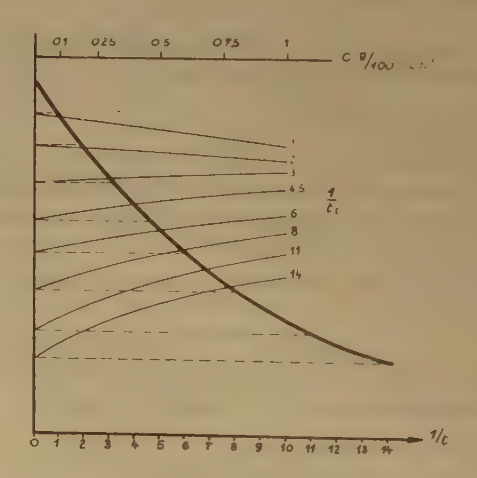


Fig. 3. — Exemple de la méthode graphique d'extrapolation à concentration nulle, à partir d'un réseau de courbes obtenues pour les concentrations 1 % - 0,75 % - 0,5 % - 0,25 %.

Malheureusement les courbes $\frac{Y}{c_0} = f(c_0)$ sont difficiles à extrapoler. Si la fonction f est en effet d'un type assez compliqué, mais connu pour un système monodispersé, il est par contre impossible de déterminer sa forme pour un milieu polydispersé, ce qui rend l'extrapolation hasardeuse.

Cependant lorsque la polydispersité est faible et que D varie peu avec c, les courbes obtenues sont rapidement des droites. L'extrapolation de leurs ordonnées à l'origine ne présente plus de difficulté. On peut donc calculer $< D_1 >$ $< D_2 >$ et α avec une bonne précision.

En conclusion, nous avons essayé de montrer que, si les variations introduites dans le processus de diffusion de translation par la polydispersité et par les effets de concentration ne sont pas trop grandes, les méthodes de calcul proposées appliquées aux résultats expérimentaux de la méthode de SCHEIBLING, conduisent à des renseignements assez complets sur les deux phénomènes.

Nous pensons donner prochainement un ensemble de résultats expérimentaux qui viendront compléter ce travail théorique.

Ces recherches sont effectuées au Centre de Recherches sur les Macromolécules, sous la direction de M. le Professeur SADRON, à qui nous tenons à exprimer tous nos remerciements pour son aide et ses conseils.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. LAMM. — *Z. für Phys. Chem.* **A**. (1928), **138**, 313.
(2) H. SVENSSON. — *Acta Chem. Scand.* (1951), **5**, 1410.
(3) COULSON, COX, OGSTON et PHILPOT. — *Proc. Roy. Soc.* (1947), **A 192**, 382.
(4) N. GRALEN. — *Koll. Z.* (1941), **95**, 2.
(5) I. JULLANDER. — *Arkiv. K. Min. Géol.* **A**. (1945), **21**.
(6) G. SCHEIBLING. — *J. de Phys.* (1950), **11**, 2, 5 S.
(7) G. SCHEIBLING. — *J. de Chim. Phys.* (1950), **47**, 7-8, 688.
(8) H. BENOIT. — *J. of Pol. Sci.* (1953), **11**, 507.
(9) B. GROSS. — *Koll. Z.* (1953), **131**, 3, 161.
(10) BOLTZMANN. — *Wied. Ann.* (1894), **53**, 959.
(11) E. CALVET. — *J. de Chim. Phys.* (1947), **44**, 47-51.
(12) Ch. O. BECKMANN et J. L. ROSENBERG. — *Ann. of the N.Y. Ac. of Sci.* (1945), XLVI, **5**, 329.
(13) L. D. HALL. — *J. of Chem. Phys.* (1953), **21**, 1, 87.
(14) R. H. STOKES. — *Trans. Far. Soc.* (1952), **48**, 10, 887.
(15) A. F. SCHICK et S. J. SINGER. — *J. of Phys. Coll. Chem.* (1950), **54**, 1028.
(16) H. FUJITA. — *Text. Res. J.* (1952), **22**, 757.
(17) J. CRANK et M. E. HENRY. — *Trans. Far. Soc.* (1949), **45**, 12, 1119.
(18) B. J. LIOUBOV. — *Dokl. Ak. Nauk. S.S.S.R.* (1949) **66**, 6, 1117.
(19) J. GILLIS et O. KEDEM. — *J. of Pol. Sci.* (1953), XI, **545**.

CALCUL PAR LA MÉTHODE L. C. M. O. DE L'EFFET D'UN OU PLUSIEURS MÉTHYLES SUR LE SPECTRE D'UN HYDROCARBURE CONJUGUÉ

par JEAN-LÉON MASSE

(Institut de Mécanique Ondulatoire Appliquée à la Chimie et à la Radioactivité, 155, rue de Sèvres, Paris

Manuscrit reçu le 29-3-54

SOMMAIRE

On discute l'influence de la méthylation sur le spectre d'un hydrocarbure conjugué.

On traite le méthyle suivant le procédé proposé par C. A. COULSON ([2]) à l'aide de la méthode L.C.M.O. de J. S. DEWAR ([1]). On établit, en particulier, des formules générales donnant l'effet simultané de plusieurs méthyles sur les niveaux énergétiques de l'hydrocarbure. On applique ces formules à quelques méthylpyrènes et compare les résultats théoriques avec ceux de l'expérience. On interprète, en particulier, l'additivité observée pour les effets du méthyle sur la position du premier système de bandes.

1. Etablissement de formules générales donnant l'effet de plusieurs méthyles sur le spectre d'un hydrocarbure conjugué.

Le méthyle, porté par un atome C_0 de l'hydrocarbure méthylé, est considéré comme formé d'un atome C_1 et d'un groupe d'atomes H_3 jouant le rôle d'un atome unique (fig. 1). Les intégrales associées au groupe méthyle peuvent alors s'écrire :

$$\alpha_{C_0} = \alpha_{C_1} = \alpha_{H_3} = \alpha_C$$
$$\beta_{C_0C_1} = \beta_{CC}, \quad \beta_{C_1H_3} = b\ \beta_{CC}$$

$C_0 — C_1 \quad H_3$

(1)

α_c et β_{cc} étant les intégrales coulombienne et de résonance caractérisant respectivement un atome C et une liaison CC du squelette purement conjugué.

Le seul paramètre caractérisant le méthyle est donc b. Nous avons déterminé β_{cc} au moyen de la longueur d'onde du premier maximum d'absorption du pyrène (3.720 Å), et b à partir de la longueur d'onde du 3 méthyl-pyrène (3.760 Å).

On trouve :

$b = 3{,}584 \qquad \beta_{cc} = 30.200\ \text{cm}^{-1}$

Cette valeur de b conduit à considérer la liaison $C_1 — H_3$ comme une liaison à peu près triple.

A titre de comparaison, signalons que :

pour le benzène : $\beta_{cc} = 18.600\ \text{cm}^{-1}$;

pour le naphtalène ([3]) : $\beta_{cc} = 25.340\ \text{cm}^{-1}$.

Soit :

E_j les niveaux énergétiques de l'hydrocarbure non substitué RH.

$$y_j = \frac{\alpha_c - E_j}{\beta_{cc}}$$

E'_j les niveaux énergétiques d'un dérivé méthylé RCH_3.

$$y'_j = \frac{\alpha_c - E'_j}{\beta_{cc}}$$

r l'atome de l'hydrocarbure RH portant le méthyle.

$$\Phi_j = \sum_{k=1}^{n} C_{jk}\ \psi_k$$

l'orbitale moléculaire de l'hydrocarbure RH correspondant au niveau y_j, les ψ_k étant les n orbitales atomiques π de RH.

Soient encore : $\chi_j = C_{j,n+1}\psi_{n+1} + C_{j,n+2}\psi_{n+2}$ les deux orbitales moléculaires du méthyle ($j = n + 1$, $n + 2$), ψ_{n+1} et ψ_{n+2} étant les orbitales atomiques de C_1 et de H_3. La méthode L.C.M.O. (Linear Combination of Molecular Orbitals) consiste à chercher, pour le dérivé méthylé RCH_3, une fonction d'onde Φ de la forme :

$$\Phi = \sum_{j=1}^{n} a_j\ \Phi_j + \sum_{j=n+1}^{n+2} a'_j\ \chi_j$$

ce qui conduit, après remplacement de Φ dans l'équation de SCHRODINGER :

$$H\ \Phi = E\ \Phi$$

en posant :

$$y = \frac{\alpha_c - E}{\beta_{cc}}$$

et moyennant certaines approximations [1], à l'équation :

$$y^2 - y \sum_{i=1}^{m} \frac{C_{ir}^2}{y - y_i} - b^2 = 0$$

Les solutions de cette équation sont deux à deux opposées comme les niveaux y_j. Si l'on admet que ces solutions y'_j, rangées par ordre croissant, et numérotées de 0 à $n+1$, sont, de la 2e à la $(n+1)^{me}$, respectivement voisines des y_j, que la première est voisine de $-b$ et la $(n+2)^{me}$ de b (hypothèses que le calcul confirme), on obtient, en négligeant les termes du second ordre en $y'_j - y_j$ la formule approchée :

$$y'_j \# y_j + \frac{y_j\, c_{jr}^2}{y_j^2 - b^2 - C_{jr}^2 - y_j \sum'_{i \pm j} \frac{C_{ir}^2}{y_j - y_i}}$$

Le calcul de la première transition électronique revient donc à chercher le niveau y'_j voisin du niveau y_j correspondant à la première transition de l'hydrocarbure. Les fréquences ν et ν' de l'hydrocarbure et de son dérivé méthylé seront données par :

$$h\nu = -2\, y_j\, \beta_{cc}$$
$$h\nu' = -2\, y'_j\, \beta_{cc}$$

d'où, pour les longueurs d'onde λ et λ' correspondantes :

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{y_j}{y'_j}$$

Dans le cas des dérivés polyméthylés, un raisonnement analogue conduit à des équations et à des formules du même type.

Pour les dérivés diméthylés, on admettra que les solutions y'_k sont, de la 3e à la $(n+2)^{me}$, respectivement voisines des y_k.

L'équation séculaire donnant les y'_k s'écrit :

$$(y^2 - b^2)^2 - y(y^2 - b^2)\left[\sum_{i=1}^{n} \frac{C_{ip}^2 + C_{iq}^2}{y - y_i}\right] + y^2 \left[\sum_{i=1}^{n} \frac{C_{ip}^2}{y - y_i} \sum_{j=1}^{n} \frac{C_{jq}^2}{y - y_j} - \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{ip}\, C_{iq}}{y - y_i} \sum_{j=1}^{n} \frac{C_{jp}\, C_{jq}}{y - y_j}\right] = 0$$

p et q étant les atomes de l'hydrocarbure portant les méthyles.

De même, les y'_k sont donnés par la formule approchée :

$$y'_k \# y_k + \frac{\left\{\begin{array}{l} y_k (y_k^2 - b^2)(C_{kp}^2 + C_{kp}^2) - y_k^2 (C_{kp}^2 \Sigma'^{qq}_k \\ \quad + C_{kq}^2 \Sigma'^{pp}_k - 2\, C_{kp}\, C_{kq}\, \Sigma'^{pq}_k) \end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l} + (y_k^2 - b^2)^2 - y_k (y_k^2 - b^2)(\Sigma'^{pp}_k + \Sigma'^{qq}_k) \\ - 3(y_k^2 - b^2)(C_{kp}^2 + C_{kq}^2) + y_k^2 [\Sigma'^{pp}_k \Sigma'^{qq}_k - (\Sigma'^{pq}_k)^2] \\ + 2\, y_k [C_{kp}^2 \Sigma'^{qq}_k + C_{kq}^2 \Sigma'^{pp}_k - 2\, C_{kp}\, C_{kq}\, \Sigma'^{pq}_k] \\ \quad - y_k^2 [C_{kp}^2 \Delta'^{qq}_k + C_{kq}^2 \Delta'^{pp}_k - 2\, C_{kp}\, C_{kq}\, \Delta'^{pq}_k] \end{array}\right\}}$$

avec :

$$\Sigma'^{pq}_k = \sum'_{i \pm k} \frac{C_{ip}\, C_{iq}}{y_k - y_i} \qquad \Delta'^{pq}_k = \sum'_{i \pm k} \frac{C_{ip}\, C_{iq}}{(y_k - y_i)^2}$$

Pour les dérivés triméthylés, en admettant que les solutions y'_l sont, de la 1e à la $(n+3)^{me}$, respectivement voisines des y_l, on a l'équation séculaire :

$$(y^2 - b^2)^3 - y(y^2 - b^2)^2 \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{ip}^2 + C_{iq}^2 + C_{ir}^2}{y - y_i}$$
$$+ y^2(y^2 - b^2) \left\{\begin{array}{l} S^{qq} S^{rr} + S^{rr} S^{pp} + S^{pp} S^{qq} - S^{qr} S^{qr} \\ \qquad - S^{rp} S^{rp} - S^{pq} S^{pq} \end{array}\right\}$$
$$- y^3 \left\{\begin{array}{l} S^{pp} S^{qq} S^{rr} - S^{pp} S^{qr} S^{qr} - S^{qq} S^{rp} S^{rp} \\ - S^{rr} S^{pq} S^{pq} + 2\, S^{qr} S^{rp} S^{pq} = 0 \end{array}\right\}$$

avec :

$$S^{pq} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{ip}\, C_{iq}}{y - y_i}$$

De même, avec les notations ci-dessus, les y'_l sont donnés par la formule approchée :

$$y'_l \# y_l + \frac{\left\{\begin{array}{l} y_l (y_l^2 - b^2)^2 (C_{lp}^2 + C_{lq}^2 + C_{lr}^2) - y_l^2 (y_l^2 - b^2) \\ \quad f[\Sigma'^{pp}_l, \Sigma'^{qq}_l, \Sigma'^{rr}_l, \Sigma'^{qr}_l, \Sigma'^{rp}_l, \Sigma'^{pq}_l] \end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l} + (y_l^2 - b^2)^3 - y_l (y_l^2 - b^2)^2 (\Sigma'^{pp}_l + \Sigma'^{qq}_l + \Sigma'^{rr}_l) \\ \quad - (5\, y_l^4 - 6\, b^2 y_l^2 + b^4)(C_{lp}^2 + C_{lq}^2 + C_{lr}^2) \\ + y_l^2 (y_l^2 - b^2) [\Sigma'^{qq}_l \Sigma'^{rr}_l + \Sigma'^{rr}_l \Sigma'^{pp}_l + \Sigma'^{pp}_l \Sigma'^{qq}_l \\ \qquad - (\Sigma'^{qr}_l)^2 - (\Sigma'^{rp}_l)^2 - (\Sigma'^{pq}_l)^2] \\ + (4\, y_l^3 - 2\, b^2 y_l) f[\Sigma'^{pp}_l, \Sigma'^{qq}_l, \Sigma'^{rr}_l, \Sigma'^{qr}_l, \Sigma'^{rp}_l, \Sigma'^{pq}_l] \\ - y_l^2 (y_l^2 - b^2) f[\Delta'^{pp}_l, \Delta'^{qq}_l, \Delta'^{rr}_l, \Delta'^{pr}_l, \Delta'^{rp}_l, \Delta'^{pq}_l] \end{array}\right\}}$$

avec :

$$f(X, Y, Z, T, U, V) = (C_{lq}^2 + C_{lr}^2) X + (C_{lr}^2 + C_{lp}^2) Y + (C_{lp}^2 + C_{lq}^2) Z - 2\, C_{lq}\, C_{lr}\, T - 2\, C_{lr}\, C_{lp}\, U - 2\, C_{lp}\, C_{lq}\, V$$

Les équations séculaires ci-dessus seraient en principe valables pour une molécule hétéroatomique méthylée, pourvu que le méthyle soit porté par un atome de carbone, mais l'hypothèse :

$$y'_l \# y_l$$

risquerait d'être inexacte.

2. Application aux dérivés méthylés du pyrène.

Voici les résultats pour les longueurs d'onde λ des premiers maxima d'absorption de quelques dérivés de ce type :

Molécules	Valeurs expérim. en Å	Valeurs calculées en Å
Pyrène	3720	—
3-méthylpyrène	3760	—
1-méthylpyrène	3748	3746
4-méthylpyrène	3740	3720
3-8-diméthylpyrène	3800	3800
3-10-(5 ?)-diméthylpyrène	3800	3800
3-8-10-triméthylpyrène	3840	3840
3-4-diméthylpyrène	3780	3761

Les mesures (*) ont été effectuées par Mlle De Clercq (4) dans le laboratoire de M. le Professeur R. H. Martin, à Bruxelles, sauf celle du 3-4 diméthylpyrène faite par M. J. Senders (travaillant dans le même laboratoire) et celle du 1-méthylpyrène tiré de l'atlas spectroscopique de Friedel et Orchin (3). Il y a un doute au sujet du 3-10-diméthylpyrène qui est peut-être le dérivé 3-5.

Les longueurs d'onde théoriques des deux dérivés sont d'ailleurs égales à 1 Å près.

L'interprétation de ces résultats est assez facile : on peut observer en effet que l'expérience donne des variations de λ additives pour les méthylpyrènes (ce qui est normal étant donné que ces variations sont relativement faibles).

Or la formule théorique pour les triméthylpyrènes se réduit, en première approximation, à :

$$y'_1 \# y_1 - \frac{y_1 (C_{1p}^2 + C_{1q}^2 + C_{1r}^2)}{y_1^2 - b^2}$$

(*) Nous remercions bien vivement les auteurs de nous avoir communiqué leurs résultats inédits.

en ne gardant que les termes de plus haut degré en $y_1^2 - b^2$. Et on voit que l'on retrouve théoriquement, par la méthode des orbitales moléculaires, l'additivité expérimentale. b^2 étant déterminé pour une position 3 du méthyle, on comprend ainsi que les résultats des 3-8 diméthyl, 3-10-(5 ?) diméthyl et 3-8-10 triméthylpyrènes soient exacts.

Au contraire, lorsque le méthyle est placé en 1 ou 4, un tel accord n'est plus certain.

Il se trouve à peu près réalisé pour le 1 méthylpyrène. Mais pour le 4 méthylpyrène la longueur d'onde calculée est celle du pyrène, soit 3.720 Å (au lieu de la valeur expérimentale 3.740 Å) ; cela provient du fait que, pour la position 4, à cause de la symétrie de la molécule, C_{jr}^2 est nul pour les niveaux de la première transition et la méthode ci-dessus ne donne pas de terme du premier ordre ; elle ne convient donc pas.

Il s'ensuit que le résultat du 3-4 diméthylpyrène est faux, comme seraient faux tous les dérivés portant des méthyles en 4, bien que la loi d'additivité soit respectée.

On pourrait conclure en disant que les résultats sont assez encourageants, mais en se demandant si une autre méthode de perturbation, même très différente de la méthode appliquée ici, n'admettrait pas des solutions analogues.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. S. Dewar. — *Proc. of Camb. Phil. Soc.* (1949), **45**, 638.

(2) C. A. Coulson. — *Proc. of Phys. Soc. A.* (1952), vol. LXV, 933.

(3) D'après les longueurs d'ondes expérimentales données dans : Friedel et Orchin. — *Ultraviolet spectra of aromatic comprounds.*

(4) M. De Clercq. — Communication personnelle.

ÉTUDE DES FILMS MONOMOLÉCULAIRES DE HAUTS POLYMÈRES

par J. JAFFE

(Bruxelles)

Manuscrit reçu le 10-3-54

RÉSUMÉ

L'application de la formule de GUASTALLA, calquée sur celle de VAN DER WAALS, permet de trouver la masse moléculaire, ainsi que l'encombrement de la molécule.

Nous avons étudié quatre fractions de l'acétate de cellulose, dont les masses moléculaires vont de 23.000 à 178.000.

Les mesures de la pression superficielle ont été réalisées au moyen du micromanomètre à fil tendu de GUASTALLA. Les modifications introduites éliminent l'influence des pressions parasites, et donnent une précision atteignant 0,0005 dynes par centimètre.

Les masses moléculaires trouvées sont vérifiées :

1° par la méthode du mélange des fractions de poids connu ;

2° par les mesures viscosimétriques des solutions diluées.

Les valeurs des cosurfaces permettent de calculer les distances moyennes des centres de deux particules équivalentes.

Les distances ainsi trouvées sont d'un ordre de grandeur acceptable.

I. INTRODUCTION.

La mesure des pressions superficielles dans les films monomoléculaires n'a pas souvent été appliquée à l'étude des hauts polymères de synthèse ([1]). Cela doit être attribué à plusieurs causes dont les principales sont mentionnées ci-dessous :

a) il est souvent difficile d'étaler un polymère à la surface d'un liquide inerte, de manière à obtenir un film réellement monomoléculaire. Les conditions d'étalement doivent toujours faire l'objet d'une étude préalable qui est souvent très longue ;

b) on ne connaît pas l'équation d'état rigoureuse des films monomoléculaires. On doit donc utiliser, pour le calcul des paramètres moléculaires cherchés, des relations semi-empiriques entre les grandeurs mesurées (pressions superficielles, concentrations superficielles et température) ;

c) les pressions superficielles à mesurer sont généralement très faibles, inférieures en général à 0,01 dynes/cm. Il faut donc disposer d'appareils très précis donnant au moins le 0,001 dynes/cm, et surtout, utiliser comme support un liquide dont la surface soit très propre. Si l'on ne prend, à ce point de vue, des précautions toutes spéciales, les pressions superficielles parasites, dues aux impuretés, l'emportent sur les pressions à mesurer.

Mais à côté de ces inconvénients, les méthodes préconisées par GUASTALLA et par BULL ([2]) présentent de multiples avantages. Lorsque l'appareillage et la technique d'étalement sont bien au point, les mesures sont rapides et relativement faciles. D'autre part, la méthode des pressions superficielles permet de déterminer avec précision des masses moléculaires comprises entre 5.000 et 20.000, ce qui n'est guère possible par osmométrie ou par viscosimétrie. Enfin, la méthode de GUASTALLA permet de calculer séparément la masse de la molécule et sa section efficace, c'est-à-dire la surface effectivement occupée par la particule équivalente. On peut donc déduire des mesures de pression superficielles des données relatives à la forme statistique des macromolécules du film. On peut étudier l'influence de divers facteurs sur cette forme.

Ces diverses considérations nous ont amené à étendre à un polymère de synthèse, l'acétate de cellulose, les méthodes de mesure et de calcul utilisées par GUASTALLA ([3]) pour l'étude des protéines. Cet acétate a été choisi parce qu'il s'étale particulièrement bien à la surface de l'eau. Rappelons que si l'on utilise l'eau comme support, on n'obtiendra des films monomoléculaires qu'avec les polymères qui renferment des groupes polaires hydrophyles.

II. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Si l'on assimile les films superficiels à des solutions à deux dimensions, on doit assimiler les pressions superficielles à des pressions osmotiques. L'équation de définition est alors :

$$p_s = -\frac{\Delta(\mu_1)_s}{S_1} = -\frac{[(\mu_1)_s - (\mu^o_1)_s]}{S_1} \qquad (1)$$

où p_s est la pression superficielle, S_1 la surface occupée par une mole de solvant dans le film super-

ficiel, $\Delta(\mu_1)_s$ = l'énergie libre de dilution superficielle, $(\mu_1)_s$ = potentiel chimique du solvant dans le film superficiel, $(\mu_1^\circ)_s$ = potentiel chimique du solvant dans un film de solvant pur.

La relation entre la pression superficielle, la concentration superficielle et la température dépend évidemment de la forme du potentiel chimique. Il semble raisonnable d'admettre qu'à dilution infinie, la solution devient idéale. En d'autres termes, on peut poser :

$$[(\mu^\circ_1)_s]_{N_s} \rightarrow o \rightarrow \mu^\circ_1 + RT \log e\ (N_1)_s \qquad (2)$$

où $(N_1)_s$ est le titre moléculaire du solvant dans le film superficiel.

En combinant les équations (1) et (2), on trouve :

$$(p_s)_{C_s = 0} = \frac{C_s}{M} RT \text{ ou } \left(\frac{C_s}{p_s}\right)_{C_s = 0} = \frac{M}{RT} \qquad (3)$$

où C_s est la concentration superficielle du soluté (en g par mètre de surface), M la masse moléculaire du soluté, R la constante des gaz, T la température absolue.

Il importe de remarquer que la validité de l'équation (3) n'est liée à aucun modèle moléculaire et qu'elle n'est basée sur aucune hypothèse concernant la structure du film superficiel.

Pour obtenir la masse moléculaire d'une substance étalée en un film monomoléculaire, il faut donc trouver une formule d'extrapolation, permettant de déduire des valeurs mesurées du rapport $\frac{C_s}{p_s}$, la valeur que prendrait ce rapport pour une concentration nulle. Dans ce but, Guastalla applique aux concentrations pas trop élevées, telles que la distance moyenne des molécules soit de dix à cent diamètres moléculaires, une formule calquée sur celle de Van der Waals, valable pour les gaz qui ne s'écartent pas trop de l'état parfait :

$$p_s\ (S - \beta) = m \frac{RT}{M} \qquad (4)$$

où m est la masse de substance étalée sur une surface S, β est la cosurface, comparable au covolume. Des transformations algébriques simples permettent d'écrire :

$$\frac{C_s}{p_s} = \frac{M}{RT}\ (1 - \beta\ C_s) \qquad (5)$$

Si l'on porte en ordonnée dans un graphique les valeurs expérimentales du rapport $\frac{C_s}{p_s}$ en abscisses les concentrations superficielles, on doit donc obtenir des droites dont l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à la masse moléculaire cherchée. D'autre part, si l'équation (4) est valable, l'abscisse à l'origine des droites expérimentales est égale à l'inverse de la cosurface. En divisant la cosurface par le nombre d'Avogadro, on obtient la surface qui, en moyenne, est occupée par une molécule. La relation exacte entre la surface immunisée et les dimensions moléculaires est difficile à établir. Il faudrait, en effet, faire des hypothèses concernant la forme et l'orientation des molécules [4]. Dans ce premier travail, nous nous contenterons d'admettre la disposition la plus compacte possible des sphères de protection. Le film superficiel peut, dans ce cas, être assimilé à un réseau plan de symétrie hexagonal. La distance moyenne des centres de deux particules équivalentes est alors donnée par le diamètre, d, du cercle inscrit dans la maille hexagonale d'aire θ. On a donc :

$$\theta = \frac{6}{\sqrt{3}} \left(\frac{d}{2}\right)^2 \qquad (9)$$

Les valeurs calculées de d doivent être en relation étroite avec celles de la longueur quadratique moyenne $\bar{l}$ des molécules en chaîne. Les variations de d doivent être parallèles aux variations de $\bar{l}$.

III. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Notre appareil était, à quelques détails près, identique à celui de Guastalla [5].

Rappelons-en brièvement le principe.

Au moyen d'un cadre flottant, on isole une partie bien déterminée de la surface du liquide servant de support. Une barrière mobile la divise en deux parties égales. La substance étalée dans l'un des compartiments exerce une pression sur la barrière mobile. Un dispositif mécanique permet d'appliquer une contre-pression. La barrière atteint ainsi une position d'équilibre. En connaissant cette position et la contre-pression exercée, on calcule aisément la pression due à la substance étalée.

Dans nos expériences, les pressions superficielles ont été mesurées à 0,0005 dynes/cm près. Cette précision est très satisfaisante. Elle est un peu supérieure à celle qui est généralement signalée dans la littérature.

A. Description de l'appareil.

L'appareil est représenté schématiquement dans la figure 1. Il comporte une cuve A, un cadre flottant B, une barrière mobile C et un équipage de torsion D.

La cuve A est en pyrex ; elle peut donc être dégraissée au mélange sulfochromique. Ses dimensions sont les suivantes : longueur 34 cm, largeur 22 cm, hauteur 4 cm.

Le cadre B est en mica paraffiné. Découpé dans une grande feuille de mica, il ne comporte aucun

joint. Il a été paraffiné par immersion dans de la paraffine fondue au bain-marie. Cette paraffine avait été purifiée par des lavages à la soude et des filtrations répétées. Elle fondait à 57,8° C. Le cadre est maintenu en place par deux tiges en verre.

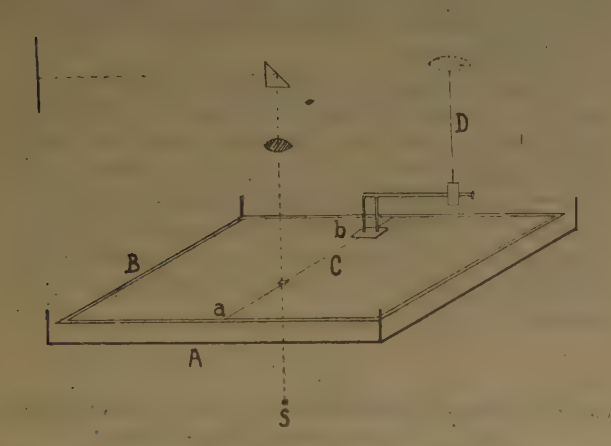


Fig. 1. — Schéma de l'appareil pour mesurer la pression superficielle des couches monomoléculaires.

La barrière mobile C est constituée par un fil de soie de 0,01 mm de diamètre environ, légèrement vaseliné. Elle est complètement dépourvue d'inertie. Le fil de soie est attaché d'un côté au cadre même (*a*, fig. 1) et de l'autre à un petit rectangle en mica dans lequel vient s'engager l'extrémité de l'équipage de torsion (*b*). Une boucle de soie, également vaselinée, réunit le rectangle en mica au côté opposé du cadre, complétant ainsi la séparation des deux compartiments.

L'équipage de torsion D comporte un fil de kanthal de 0,1 mm de diamètre, fixé à une tige mobile située au centre d'un cercle gradué en degrés. La partie inférieure du fil est munie d'un bras de levier horizontal en balza, qui porte à son extrémité une fourchette en platine à deux dents. Celle-ci s'engage sans frottement dans le petit rectangle en mica.

L'équipage de torsion permet d'appliquer une tension déterminée au fil de soie, tandis que le film étalé dans l'un des compartiments exerçant une pression sur la barrière mobile, incurve cette dernière en arc de cercle.

Pour déterminer la pression exercée par la couche superficielle, il suffit de connaître la tension appliquée au fil de soie et la flèche de sa courbure, définie par le déplacement de son point médian.

Pour repérer exactement le point milieu, et pour mesurer exactement ses déplacements, nous avons fixé en ce point une minuscule plaquette en mica portant deux traits très fins, dont la distance a été déterminée au cathéthomètre. Ceci permet non seulement de repérer immédiatement le point cherché, mais aussi de vérifier à chaque instant les caractéristiques du dispositif grossissant décrit ci-dessous.

Une source de lumière fournit un faisceau de lumière qui, après réflexion dans deux grands prismes, éclaire par en dessous la plaquette en mica. L'image de cette dernière, fortement agrandie, est projetée sur un écran mobile, placé commodément en face de l'observateur.

Ajoutons que l'appareil est complètement protégé des poussières par une cage à parois vitrées.

Des portes coulissantes permettent d'effectuer les manipulations indispensables.

B. Détermination de la constante de torsion de l'équipage.

On a recours, pour la détermination de cette constante, à une méthode d'oscillation. L'équipage étant retiré de l'eau, on fixe à l'extrémité inférieure du fil une tige horizontale munie à chaque extrémité d'une surcharge mobile. Appelons I le moment d'inertie propre à ces surcharges, T la période d'oscillation du fil muni de ces surcharges, *t* la période en l'absence de surcharges il vient, d'après une formule classique :

$$C = \frac{4\,\pi^2\,I}{T^2 - t^2}$$

La constante trouvée dans nos expériences était : 36,25.

C. Formation des films et détermination des concentrations superficielles.

L'étalement des substances en couches monomoléculaires stables peut se faire de différentes manières. Peu de substances s'étalent spontanément par simple contact avec le support. Dans la majorité des cas, il faut recourir à un artifice : on dissout la substance étudiée dans un solvant volatil qui s'étale facilement. Après évaporation du solvant, il reste à la surface du support, un film stable de soluté.

Connaissant la concentration et le volume de la solution étalée sur une surface S, il est facile de trouver la concentration superficielle.

Nos solutions ont été préparées par pesée en utilisant une balance sensible au 0,01 de milligramme.

Les volumes de la solution, déposée à la surface du support, sont déterminés au moyen d'une seringue « Agla » à 0,1 mm³ près.

Enfin, la surface utile de notre manomètre était environ 500 cm². On peut admettre que nos concentrations superficielles étaient connues à 1 % près.

D. Choix du solvant.

On doit attribuer une grande importance au choix du solvant dans la technique de l'étalement d'une substance en couche monomoléculaire. Ce solvant doit répondre aux conditions suivantes :

1° il faut qu'il soit aussi insoluble que possible dans le support ;

2° qu'il soit assez volatil ;

3° son évaporation doit être complète et assez rapide sans qu'il subsiste une pression superficielle appréciable. Nous avons démontré par des essais préliminaires qu'en réalité on ne connaît pas de solvants qui remplissent cette dernière condition. Nos essais ont porté sur quatre solvants employés habituellement : le benzène, le chloroforme, l'alcool éthylique et l'acétone. Ces substances ont été préalablement purifiées avec grands soins. Nous avons déposé 10 mm³ de chaque solvant sur la surface de l'eau servant comme support. Les pressions superficielles sont alors enregistrées en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés par le graphique n° 2.

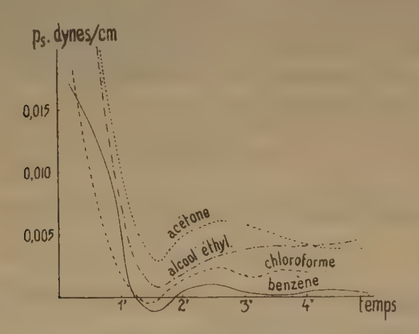


Fig. 2. — Pressions superficielles parasites dues aux solvants.

On observe tout d'abord une forte pression exercée par le solvant qui s'étale rapidement dès qu'il vient en contact avec le support. Cette pression décroît au fur et à mesure de l'évaporation du film formé. Il arrive parfois qu'on note alors, des pressions négatives dues à l'inertie du film lui-même. Après quelques minutes, l'équilibre s'établit et le palier résultant met en évidence une pression parasite plus ou moins stable. Nous constatons que l'emploi du benzène et du chloroforme est préférable aux autres solvants mentionnés plus haut.

E. Méthode d'étalement supprimant l'influence des pressions parasites.

Aux faibles concentrations, les pressions parasites, dues au solvant, s'ajoutent en général à celle de la substance elle-même. Nous avons vu (fig. n° 1) que la surface du manomètre délimitée par le cadre a été, à dessein, divisé en deux parties égales.

Cela permet d'étaler d'un côté de la barrière la solution et de l'autre un volume identique du solvant seul. Les pressions parasites étant de même valeur et agissant dans le sens opposé se suppriment automatiquement.

Un autre procédé, que nous avons mis au point, consiste à étaler de part et d'autre de la barrière le même volume de deux solutions ayant des concentrations différentes. La pression résultante correspond à la différence de concentrations et révèle une stabilité remarquable. Cette méthode permet non seulement de supprimer les pressions parasites, mais en même temps d'augmenter considérablement la précision de nos mesures.

IV. CARACTERISTIQUES ET FRACTIONNEMENT DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE

Cette substance a été caractérisée par son indice d'acétyle. Celui-ci a été déterminé par la méthode de Battegay et Penche ([6]), qui consiste à hydrolyser l'acétate de cellulose dissous dans la pyridine, par une solution de soude 0,5 mol. Le résultat obtenu (indice 288) confirme que nous sommes en présence du triacétate de cellulose.

Le fractionnement d'un échantillon technique a été réalisé d'après W. Badgley, V. J. Frilette et H. Mark ([7]). Une solution à 2,5 % de l'acétate est soumise à l'évaporation. L'élimination du solvant se fait graduellement sous agitation énergique et à température constante.

Nous avons obtenu finalement cinq fractions qui ont été séchées sous vide à une température ne dépassant pas 40° C.

V. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. Détermination des poids moléculaires par la mesure de la pression superficielle.

L'étalement de l'acétate de cellulose en film monomoléculaire a été réalisé à partir de sa solution dans le chloroforme contenant environ 5 % d'alcool éthylique.

Le graphique n° 3 ci-dessous, présente les courbes que nous avons obtenues pour les cinq fractions examinées.

En partant de ces résultats, on trouve les valeurs du rapport $\frac{C_s}{p_s}$ pour quelques points de chaque

courbe séparément. On porte ces grandeurs sur l'axe des ordonnées d'un nouveau graphique et les concentrations en abscisses. On obtient des droites dont

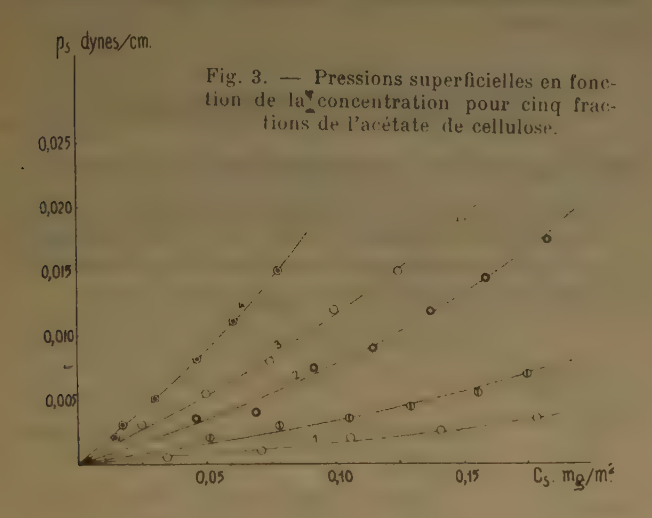


Fig. 3. — Pressions superficielles en fonction de la concentration pour cinq fractions de l'acétate de cellulose.

les ordonnées à l'origine permettent de calculer les poids moléculaires des différentes fractions.

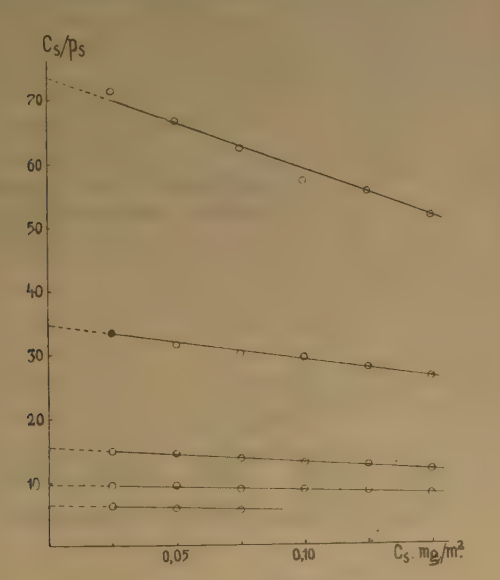


Fig. 4. $\frac{C_s}{p_s}$ fonction de la concentration pour les fractions de l'acétate de cellulose.

Les poids moléculaires trouvés sont :

Fractions	P. M.
1	178.000
2	37.700
3	23.100
4	15.800
non fractionné	84.300

B. Comparaison avec les poids moléculaires moyens determinés par calcul.

Les valeurs trouvées plus haut correspondent aux poids moléculaires moyens au nombre. Il est donc possible de calculer le poids moléculaire moyen pour un mélange de deux fractions de quantités connues. On peut, d'autre part, trouver le même poids moléculaire par la mesure de la pression superficielle.

Nous avons réalisé un tel mélange avec les fractions 1 et 4 de l'acétate de cellulose.

Les graphiques n° 5 et 6 montrent les résultats de ces mesures.

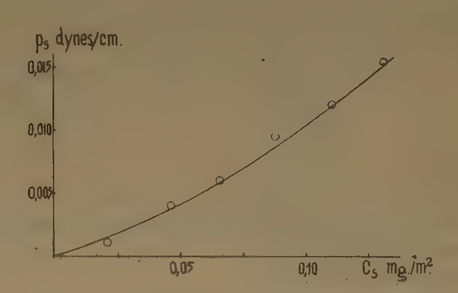


Fig. 5. — Pressions superficielles en fonction de la concentration pour le mélange des fractions 1 et 4 de l'acétate de cellulose.

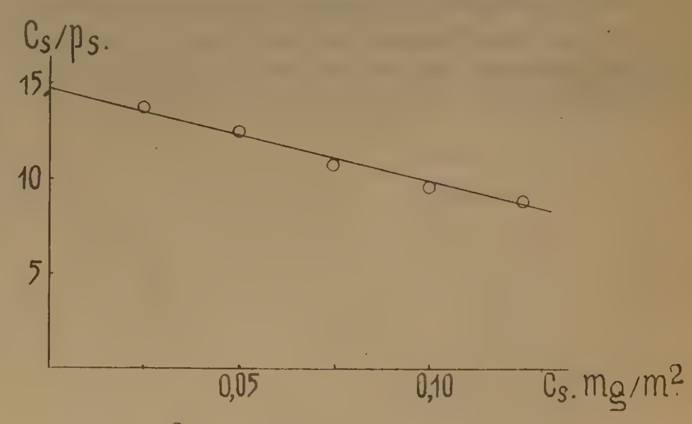


Fig. 6. $\frac{C_s}{p_s}$ en fonction de la concentration pour le mélange des fractions 1 et 4 de l'acétate de cellulose.

Les valeurs trouvées sont :

P. M. moyen { calculé : 34.800 ; trouvé : 35.500 }

ce qui confirme suffisamment la précision de la méthode employée.

C. Comparaison avec les poids moléculaires obtenus par la viscosimetrie.

Ces poids moléculaires sont calculés à partir de la formule de Staudinger :

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque déterminée par la mesure, K et α deux constantes dont la valeur est [8] :

$$K = 1{,}54 \cdot 10^{-4} \quad \alpha = 0{,}82$$

Les résultats trouvés sont reproduits dans le tableau suivant :

Fractions	P. M. par p. superf.	P.M. par viscosimétrie
1	178.000	142.000
3	23.000	27.700
4	15.000	16.600

L'écart pour la fraction 1 provient du fait que l'équation de Staudinger n'est pas valable pour les poids moléculaires de l'acétate de cellulose au-dessus de 150.000 [9].

D. Influence du pH du support.

La pression de la couche monomoléculaire de l'acétate de cellulose augmente sur un support acide.

Nous l'avons constaté en étalant une des fractions successivement sur un support dont le pH = 7 et pH = 2. Les deux courbes (fig. 7) montrent que cette influence intervient aux grandes concentrations. Il est pratiquement impossible d'observer une différence de pressions aux concentrations qui nous intéressaient.

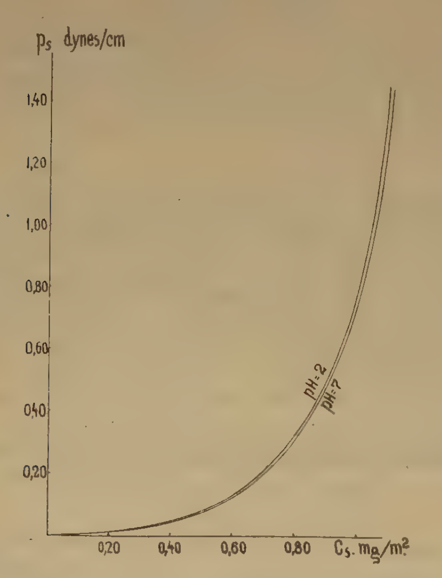


Fig. 7. — Pressions superficielles à pH 2 et 7 en fonction de la concentration pour une fraction de l'acétate de cellulose.

VI. ÉTUDE DES COSURFACES

Détermination de l'encombrement de la molécule.

Nous avons vu que les droites du graphique n° 4 peuvent être extrapolées vers l'axe des abscisses, et que cette extrapolation permet de calculer les valeurs de la cosurface β (graphique n° 8).

Cela revient à poser :

$$1 - \beta\, C_s = 0 \; ; \quad \beta = \frac{1}{C_s}$$

où C_s est l'abscisse du point d'intersection.

Nous avons rappelé dans l'introduction comment on pouvait déterminer, à partir de la cosurface, les valeurs moyennes de l'encombrement moléculaire θ :

$$\theta = \frac{M}{N} \text{ en } Å^2$$

et :

$$d = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}\,\theta}$$

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau.

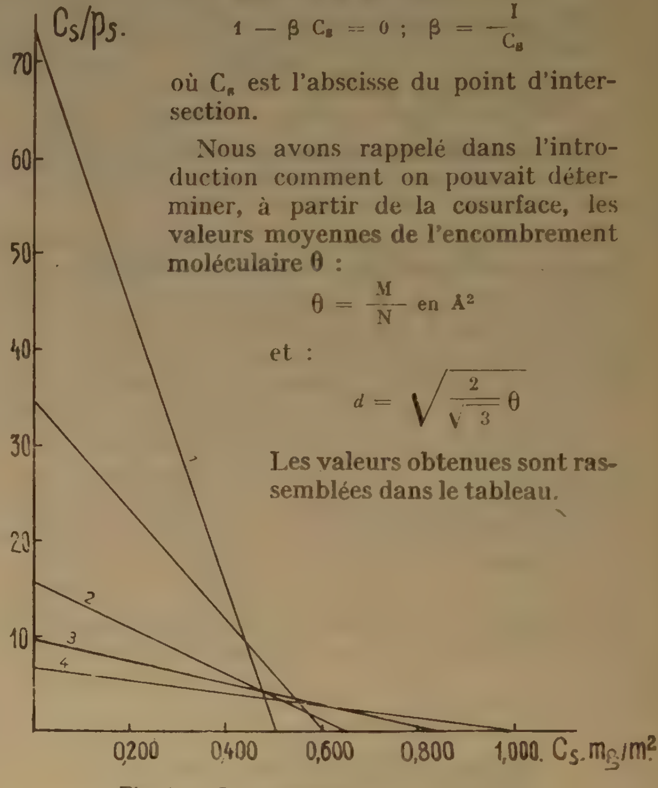


Fig. 8. — La concentration des cosurfaces.

Sans y insister davantage, nous faisons remarquer que les distances d sont d'un ordre de grandeur acceptable.

M	D.P.	C_s mg/m²	θ	d en Å
178.000	618	0,996	53.510	260
37.700	131	0,772	9.600	105
23.000	80	0,592	5.510	80
15.000	55	0,509	2.652	55

Nous exprimons notre reconnaissance à M[lle] de Brouckère pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude, ainsi que pour les conseils qu'elle nous a prodigués.

Nous remercions vivement M. J. Guastalla qui nous a aidé et nous a initié à la technique des couches monomoléculaires.

Ce travail a été effectué dans le cadre du Centre des Hauts Polymères. Nous remercions cet organisme et l'I.R.S.I.A. pour l'aide financière qu'ils nous ont accordée.

Université Libre de Bruxelles.
Faculté des Sciences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. J. Crisp. — *J. of coll. Sc.* (1946), **1,** 49.
P. Clément et J. Pouradier. — *J. de Ch. Phys.* (1949), **46,** 620.

(2) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.* (1939), **208,** 1078 ; *Thèse Montpellier*, 1945 ; *Mém. Serv. Chim. Etat* (1947), **30,** 265 ; *J. Chim. phys.* (1951), **48,** 622.

(3) M. B. Bull. — *J. A. C. S.* (1945), **67,** 4 ; *Ad. Protein Chemistry* (1947), **3,** 95 ; *J. Biol. Ch.* (1950), **185,** 25.

(4) On pourrait transposer dans l'espace à deux dimensions les calculs de Schulze.
Schulze. — *Z. f. Naturforschung* (1947), **2** a, 348.

(5) J. Guastalla. — *Thèse Montpellier*, 1945 ; *Mém. Serv. Chim. Etat* (1947), **30,** 265 ; *J. Chim. phys.* (1951), **48,** 622.

(6) M. Battegay et J. Penche. — *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1929), **45,** 132.

(7) W. Badgley, V. J. Frilette et H. Mark. — *Ind. Engin. Chem.* (1945), **37,** 230.

(8) H. Mark. — *Molécules géantes*, p. 515, éd. Sciences et Lettres, Liége.

(9) W. J. Badgley et A. Goldberg. — *Plymer Bull.* (1945), **1,** 17.

SPECTRE DE DIFFUSION ET STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ACÉNAPHTÈNE

par Jean-Paul MATHIEU, Marcelle ECOLLAN
et Jean-François ECOLLAN

Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Manuscrit reçu le 10-3-54

SOMMAIRE

Le spectre Raman de monocristaux d'acénaphtène s'interprète bien en admettant qu'ils possèdent la structure proposée par Kitajgordsky et n'est pas compatible avec la structure donnée par Banerjee.

Forme et structure des cristaux d'acénaphtène.

En refroidissant lentement de l'acénaphtène, $C_{10}H_6(CH_2)_2$ (fig. 1) fondu et contenu dans une ampoule cylindrique, terminée par un capillaire où l'on a formé des cristaux par immersion dans l'air liquide, on obtient une masse cristalline, d'où l'on peut extraire des fragments monocristallins ayant fréquemment un volume de quelques centimètres cubes. Ils n'ont pas de faces naturelles bien développées. Pour les orienter, on se fonde sur l'observation du clivage facile et des axes optiques [3].

FIG. 1

Les cristaux sont orthorhombiques [3] ; mais l'analyse au moyen des rayons X, faite par deux auteurs, a conduit à leur attribuer des groupes de symétrie différents.

Pour Banerjee [1], le groupe est D_{2h}^5 — *Pc mm*. Les molécules sont au nombre de quatre dans la maille, disposées suivant le schéma de la figure 2 et formant une seule famille. Leur seul élément de symétrie est un axe binaire parallèle à OY. Leur plan fait avec le plan XOY un angle de 26°, toutes les molécules dont les centres de gravité ont la même cote Z étant parallèles entre elles. OX est un axe binaire vrai, OZ un axe binaire hélicoïdal.

Pour Kitajgordsky [2], le groupe est C_{2v}^2 — *Pc m*. Les quatre molécules de la maille forment deux familles, désignées par I et II sur la figure 3. Toutes ont un plan de symétrie parallèle à XOZ (OZ étant l'axe binaire hélicoïdal et YOZ un plan de symétrie avec glissement c/2) ; mais le plan des molécules I est parallèle à XOY ; celui des molécules II fait avec XOY un angle de 63°.

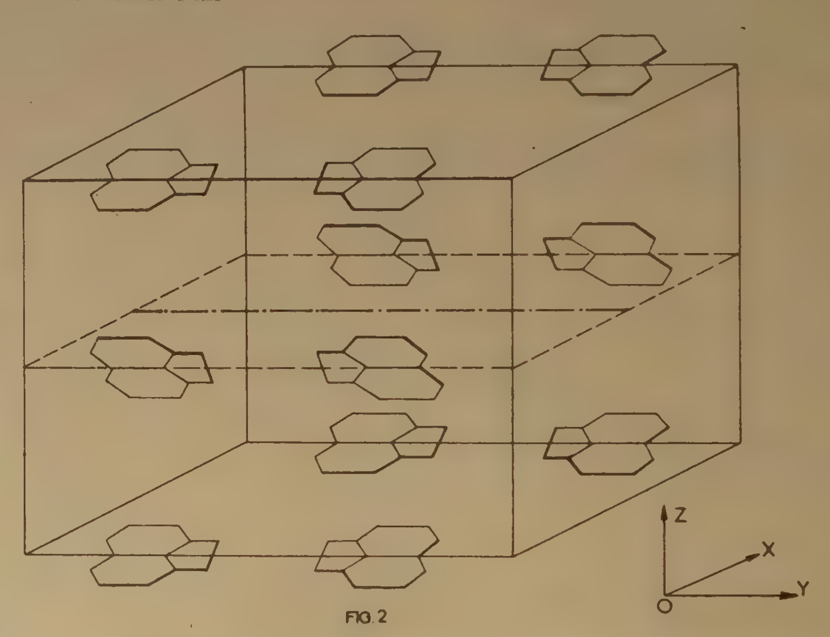


FIG. 2

Piézoélectricité et Réfractivité.

La méthode de Bergmann nous a permis de mettre en évidence la piézoélectricité des cristaux d'acénaphtène, ce qui élimine le groupe de symétrie indiqué par Banerjee.

D'autre part, la réfringence des cristaux est compatible avec la disposition des molécules proposée par KITAJGORDSKY, mais ne s'accorde guère avec celle que donne BANERJEE. En effet, la réfractivité des molécules planes étant beaucoup plus grande dans leur plan que dans une direction perpendiculaire, on prévoit que dans la structure de la figure 2, la différence entre les indices de réfraction principaux n_z et n_x doit être grande, alors qu'elle doit être faible dans l'hypothèse de la figure 3. Or, on a :

$$n_X = 1{,}47, \qquad n_Y = 1{,}62, \qquad n_Z = 1{,}41$$

Spectre de Raman.

Les observations précédentes étant favorables à la structure de KITAJGORDSKY, nous nous sommes proposés d'examiner si elle s'accorde avec le spectre de RAMAN du cristal. Les observations ont été faites à l'aide d'un spectrographe à trois prismes, ouvert à $f/8$, donnant une dispersion de 7 Å par millimètre au voisinage de la longueur d'onde 4.358 Å de la raie du mercure excitatrice. Le cristal étant taillé en forme de parallélépipède d'arêtes parallèles aux axes du trièdre OXYZ, on sait (⁹) qu'il suffit de donner au trièdre OXYZ trois orientations différentes dans le trièdre d'observation $Oxyz$ (Ox : direction d'éclairement ; Oy : direction de diffusion), d'éclairer dans chaque cas par la lumière polarisée vibrant suivant Oy ou Oz et de séparer dans le rayonnement diffusé les composantes vibrant suivant Ox et Oz, pour déterminer les types de symétrie de toutes les vibrations donnant des raies RAMAN.

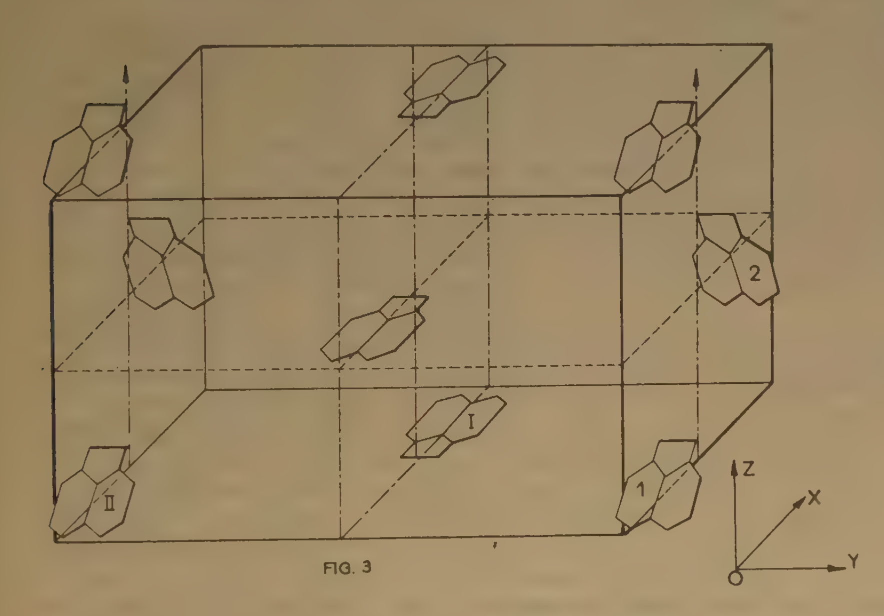


FIG. 3

Ces considérations générales sont complétées par les règles empiriques suivantes. On peut distinguer deux domaines dans le spectre de vibration des cristaux moléculaires : le spectre des vibrations internes, qui dérive des vibrations fondamentales d'une molécule considérée isolément, et le spectre des vibrations externes, de fréquences toujours notablement inférieures aux précédentes, et que l'on peut rattacher aux oscillations de translation et de rotation des molécules supposées rigides. La prévision théorique du nombre et des types de symétrie des raies dans ces deux domaines spectraux est fondée sur la connaissance de la disposition des molécules dans la maille cristalline.

Spectre des vibrations internes.

A chaque vibration fondamentale de la molécule libre correspondent quatre vibrations internes du cristal, car la maille contient quatre molécules. En admettant que les molécules d'une même famille font des vibrations cohérentes et couplées entre elles, on fait dériver de chaque vibration fondamentale d'une molécule les vibrations des divers types compatibles avec la symétrie du cristal (²). Dans la structure de BANERJEE, chaque molécule possède un axe de symétrie binaire ; les vibrations symétriques par rapport à cet axe donnent par couplage quatre vibrations de types A_{1g}, B_{2g}, A_{1u}, B_{2u}, dans la notation de PLACZEK ; les deux premiers seuls peuvent donner des raies de diffusion. Les vibrations de la molécule antisymétriques par rapport à l'axe donnent des vibrations B_{1g}, B_{3g}, B_{1u}, B_{3u}, les deux premiers types étant seuls actifs en diffusion. Dans la structure de KITAJGORDSKY, où chaque molécule a un plan de symétrie, les vibrations symétriques par rapport à ce plan donnent par couplage une vibration A_1 et une vibration B_1, les vibrations antisymétriques une vibration A_2 et une B_2 ; mais, comme il existe deux familles de molécules, le nombre de vibrations précédent est doublé, les vibrations des molécules des deux familles étant incohérentes.

Les vibrations des types A_{1g}, B_{2g}, B_{1g}, B_{3g} ont des tenseurs de polarisabilité dérivés de même forme que les vibrations A_1, B_1, A_2, B_2 respectivement. On ne peut donc distinguer les deux groupes d'après la seule polarisation des raies correspondantes. Mais à une vibration donnée de la molécule doivent

TABLEAU I

Δ ν liquide	Δ ν cristal	Type	Intensité
	227	A_1	ε_{xx} et ε_{zz} *mf*
229	227	B_1	*mf*
	237	B_1	*f*
343	—		
416	418	A_1	ε_{yy} *f*
	447	A_2	*f*
455	447	B_2	*mf*
	465	B_1	*f*
500	503	A_2	*mf*
	509	B_2	*m*
544	543	A_1	ε_{yy} *m*
	582	A_1	ε_{xx} *mf*, ε_{yy} *f*, ε_{zz} *tf*
	638	A_1	ε_{xx} et ε_{yy} *mF*, ε_{zz} *m*
634	à	B_1	*mf*
	641	A_2	*f*
		B_2	*tf*
668	—		
718	—		
768	743	B_2	*f*
	760	A_2	*tf*
804	804	A_1	ε_{xx} *mf*, ε_{yy} et ε_{zz} *tf*
	804	B_1	*tf*
—	842	B_1	*mf*
936	—		
985	999	A_1	ε_{xx} *mf*, ε_{zz} *f*
	1000	B_1	*mf*
1051	1037	B_2	*tf*
	1040	A_1	ε_{yy}F ; ε_{xx} *tf*
1083	1093	A_2	*mf*
	1096	B_2	*mf*

Δ ν liquide	Δ ν cristal	Type	Intensité
1119	1148	A_2	*mf*
	1151	B_2	*mf*
1182	1173	A_1	ε_{xx} *m*
	1173	B_1	*f*
1217	1219	A_1	ε_{yy} *m*
1246			
	1355	A_2	*f*
1358	1367	B_1	*m*
	1368	A_1	ε_{xx} F, ε_{yy} et ε_{zz} *m*
	1410 à 1430	B_1	*mF*, diffuse, double ?
	1418	A_1	ε_{xx} *m*, ε_{zz} *tf*
1409	1424	B_2	*f*
	1426	A_2	*f*
	1427	A_1	ε_{xx} *mF*, ε_{yy} F, ε_{zz} *m*
	1443	A_1	ε_{xx} *mF*, ε_{yy} et ε_{zz} *m*
	1448	B_1	*m*, double ?
1476	1449	A_1	ε_{xx} *m*
	1470	B_2	*mf*
	1471	A_2	*f*
1570	1545	B_1	*f*
	1591	A_1	ε_{yy} *f*
	1600	A_2	*f*
1599	1602	A_1	ε_{xx}F, ε_{yy} *mf*, ε_{zz} *m*
	1602	B_1	*mF*
	1614	A_2	*mf*
	1615	B_2	*m*
—	2924	A_1	ε_{xx} *m*, ε_{zz} *mF*
	2940	B_1	*m*
—	3059	A_1	ε_{xx} et ε_{yy} mF

correspondre deux fois plus de raies RAMAN dans le cristal si son groupe est C_{2v} que s'il est D_{2h}.

L'expérience montre le plus souvent que, dans les cristaux moléculaires organiques, les forces de couplage sont trop faibles pour séparer les fréquences des raies des divers types ([4]). Mais on va voir que la séparation se produit dans le cas présent. Le tableau I donne les fréquences Δν en cm^{-1} des raies RAMAN mesurées pour l'acénaphtène fondu par LUTHER et REICHEL ([8]), les fréquences que nous avons mesurées (avec une incertitude de 2 cm^{-1} environ), le type des raies et l'appréciation qualitative de leur intensité (F = forte, *m* = moyenne, = faible, *tf* = très faible. Pour les raies A_1, les composantes non indiquées n'ont pas été aperçues).

Les accolades réunissent les fréquences du cristal qui nous paraissent se rattacher à une même fréquence propre de la molécule. On voit que leurs différences, toujours faibles, sont cependant appréciables le plus souvent. De plus, dans certains cas, deux raies de même type dérivent d'une même fréquence moléculaire (544, 1409, 1476, 1599 cm^{-1}), ce qui indique l'existence de deux familles de molécules dans la maille.

Nous n'avons pas observé que la fréquence des raies varie avec l'orientation du cristal, comme on l'observe dans d'autres cristaux piézoélectriques ([10]).

Spectre des vibrations externes.

Les molécules d'acénaphtène n'ayant pas de centre de symétrie, le raisonnement qui justifie l'inactivité en diffusion des oscillations de translation ([11]) n'est pas valable ici. Il faut alors tenir compte du couplage éventuel des oscillations de rotation (librations) et des oscillations de translation ([5]).

Admettons que les librations des molécules se fassent autour de leurs axes principaux d'inertie GU,

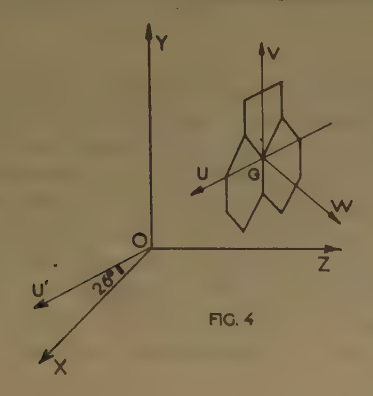


FIG. 4

GV, GW (fig. 4). Dans la structure de BANERJEE, on trouve aisément, par la méthode de KASTLER et ROUSSET ([6]), que la libration autour de GV donne, par couplage, une raie de type A_{1g} et une de type B_{2g} et que les librations autour de GU et de GW donnent chacune deux raies : une B_{1g} et une B_{3g}. Les oscillations de translations actives sont : 1 de type A_{1g}, 1 B_{2g}, 2 B_{1g} et 2 B_{3g} ; la direction du déplacement n'y est déterminée par la symétrie que pour les deux premières, où elle a lieu suivant GY. On prévoit donc un maximum de douze raies RAMAN dues aux oscillations externes.

L'expérience fournit seize raies de fréquence inférieure à 200 cm^{-1}, dont aucune n'a été trouvée dans le spectre du liquide. Le tableau II donne leurs caractéristiques.

En partant de l'orientation des molécules donnée par KITAJGORDSKY (figure 5 pour la famille I et figure 6 pour la famille II), et en suivant la méthode de KASTLER et ROUSSET, on trouve pour les carrés des composantes des tenseurs de polarisabilité dérivés (qui déterminent l'intensité des raies de RAMAN) les tableaux suivants :

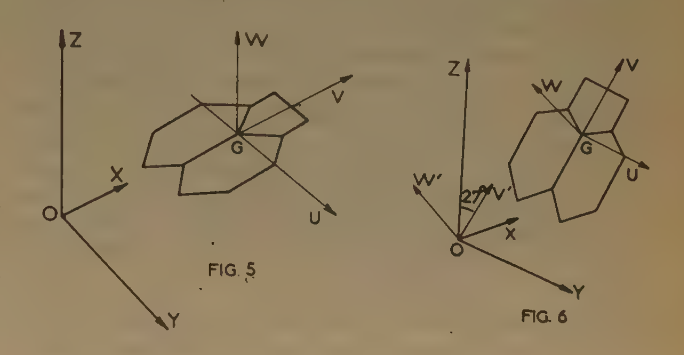
Libration d'axe GU

	Famille I E_x^2	E_y^2	E_z^2		Famille II E_x^2	E_y^2	E_z^2
M_x^2	0	0	1	M_x^2	0,65	0	0,35
M_y^2	0	0	0	M_y^2	0	0	0
M_z^2	1	0	0	M_z^2	0,35	0	0,65

TABLEAU II

Δ ν	Type	Intensité	Δ ν	Type	Intensité
28	A_2	*m*	72	A_1	ε_{xx} et ε_{zz} F
34	B_2	F	72	B_1	*mF*
37	A_2	*mf*	78	A_2	TF
38	B_1	*mf*	94	B_1	*m*
45	A_1	ε_{xx} *f*	104	B_2	F
50	A_2	*f*	121	B_1	*mf*
51	B_1	F	124	A_2	*f*
61	B_2	F	173	B_2	*f*

Les termes de ces tableaux doivent être multipliés pour le premier par $\alpha_I^2(g_V - g_W)^2$, pour le second par $\alpha_{II}^2(g_V - g_W)^2$, α_I et α_{II} désignant respectivement les amplitudes des librations des molécules I et II,



g_V et g_W les réfractivités des molécules par rapport aux axes GV et GW. On trouve de même, avec des notations évidentes :

Libration d'axe GV

I			II		
0	0	0	0	0,80	0
0	0	1	0,80	0	0,20
0	1	0	0	0,20	0
$\times\ \beta_I^2\ (g_W - g_U)^2$			$\times\ \beta_{II}^2(g_W - g_U)^2$		

Libration d'axe GW

I			II		
0	1	0	0	0,20	0
1	0	0	0,20	0	0,80
0	0	0	0	0,80	0
$\times\ \gamma_I^2\ (g_U - g_V)^2$			$\times\ \gamma_{II}^2(g_U - g_V)^2$		

On voit que les librations autour de GU donnent une raie A_1 et deux raies B_1 ; autour de GV, une raie A_2 et deux raies B_2 ; autour de GW, une raie

B_2 et deux raies A_2. L'expérience donnant plus de neuf raies — et en particulier deux raies de type A_1 — on est conduit à tenir compte des oscillations de translation. Celles-ci se répartissent de la façon suivante : trois de type A_1, deux A_2, trois B_1, une B_2. La symétrie exige seulement que dans les translations de types A_2 et B_2, les molécules se déplacent suivant GY.

Les seize raies observées se distribuent entre les divers types de symétrie d'une façon compatible avec les prévisions théoriques précédentes. L'activité des vibrations de translation est due au couplage qui peut se produire entre elles et les librations du même type relatives à une même famille ([5]). Il est, en effet, facile de voir, pour certaines oscillations de translation, qu'elles doivent engendrer des librations. Admettons, par exemple, que dans les translations de type A_1, les molécules se déplacent suivant GX ou GZ ; dans l'oscillation de translation suivant GX, les molécules de la famille II, désignées par 1 et 2 sur la figure 3, se rapprochent et s'écartent alternativement l'une de l'autre ; on conçoit qu'il résulte de leurs actions mutuelles un couple, qui entraîne leur libration autour de GU. L'oscillation de translation suivant GX, appliquée aux molécules de la famille I, est inactive. La dernière oscillation de translation de type A_1 consisterait alors en un déplacement en phase suivant OZ de toutes les molécules d'une même famille, les deux familles se déplaçant en opposition.

A la raie Raman à 72 cm^{-1}, de type A_1, correspond bien le tenseur ($\varepsilon_{XX} \simeq \varepsilon_{YY}$, $\varepsilon_{ZZ} = 0$) prévu pour l'unique libration de ce type (pivotement des molécules II autour de GU). En admettant le couplage décrit plus haut, la raie 45 cm^{-1} serait due à l'oscillation de translation suivant GX.

Les raies des autres types étant plus nombreuses, leur attribution est incertaine. Une règle souvent vérifiée indique cependant que les fréquences relatives des diverses librations suivent l'ordre inverse des moments d'inertie relatifs. Les distances atomiques données par Kitajgordsky (fig. 1) permettent de localiser le centre de gravité G, qui est sensiblement confondu avec l'atome de carbone le plus central, et de calculer les moments d'inertie de la molécule. En négligeant les atomes H, on trouve les valeurs suivantes en g.cm^2 :

$$I_U = 5{,}76.10^{-38}, \quad I_V = 6{,}71.10^{-38}, \quad I_W = 12{,}47.10^{-38}.$$

D'après cela, on est tenté d'attribuer aux trois librations autour de GW les raies A_2 à 28 et 37 cm^{-1} et la raie B_2 à 34 cm^{-1}. Deux autres fortes raies de type B_2, à 61 et 104 cm^{-1}, seraient alors dues aux librations des deux familles de molécules autour du même axe GV : leur différence de fréquence est grande, ce qui montre que les couples de rappel ont des valeurs notablement différentes dans les deux familles et impose la prudence dans un essai de corrélation plus poussé entre les fréquences observées et les vibrations prévues.

Conclusion.

L'observation de la piézoélectricité des cristaux d'acénaphtène permet de rejeter le groupe de symétrie holoèdre trouvé par Banerjee. Le spectre Raman des cristaux montre que la maille contient deux familles de molécules ; son interprétation se fait bien en admettant le groupe de symétrie et la disposition des molécules indiqués par Kitajgordsky, alors qu'elle est incompatible avec la situation des molécules proposée par Banerjee. L'examen qualitatif de la biréfringence conduit à la même conclusion.

Les forces intermoléculaires sont assez grandes dans l'acénaphtène pour produire la séparation de nombreuses fréquences internes par couplage.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. Banerjee et K. Sinha. — *Indian Journ. Physics*, 1937, **11**, p. 21.
(2) L. Couture et J. P. Mathieu. — *Journ. de Phys.*, 1949, **10**, p. 145.
(3) P. Groth. — *Chemische Kristallographie*, 1908, **III**, Leipzig.
(4) A. Kastler. — *Comptes Rendus Ac. Sc. Paris*, 1944, **219**, p. 167.
(5) A. Kastler. — *Comptes Rendus Ac. Sc. Paris*, 1948, **227**, p. 1024 ; *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1948, **28**, p. 349.
(6) A. Kastler et A. Rousset. — *Journ. Phys.*, 1941, **2**, p. 49.
(7) A. E. Kitajgordsky. — *Journ. Chimie Phys. U.R.S.S.*, 1949, **23**, p. 1036.
(8) H. Luther et C. Reichel. — *Zeits. physik. Chemie*, 1950, **195**, p. 103.
(9) Voir par exemple J. P. Mathieu. — *Spectres de vibration*, Paris, Hermann, 1945.
(10) J. P. Mathieu et L. Couture. — *Journ. Phys.*, 1952, **13**, p. 271.
(11) A. Rousset. — *La diffusion de la lumière*, Paris, Gauthier-Villars, 1947.

ÉLECTROLUMINESCENCE DU CARBAZOL PAR LES CHAMPS ÉLECTRIQUES ALTERNATIFS ; CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTROPHOTOLUMINESCENCE ORGANIQUE

par André BERNANOSE et Gérard MARQUET
(Faculté de Pharmacie de Nancy)

Manuscrit reçu le 16-3-54

RÉSUMÉ

On a montré précédemment qu'il était possible d'exciter la luminescence de pellicules organiques phosphorescentes par la seule influence des champs électriques alternatifs.

On retrouve dans le cas du carbazol des lois analogues. Mais, en outre, il est particulièrement facile de mettre en évidence sur cet exemple l'influence d'une irradiation préalable des cellules.

Il est ainsi possible de mettre nettement en évidence un phénomène nouveau, celui de l'électrophotoluminescence. La luminescence émise par une cellule préalablement irradiée est ainsi la somme de deux termes, l'une dû à l'électrophotoluminescence, fonction exponentielle décroissante du temps, l'autre dû à l'électroluminescence habituelle, constante dans le temps.

On indique ensuite comment ces deux phénomènes qui coexistent toujours lors de l'emploi de cellules neuves, par suite de récentes techniques de préparation, peuvent être facilement distingués et étudiés séparément.

INTRODUCTION

Le phénomène d'électroluminescence organique a été récemment mis en évidence et étudié au laboratoire en utilisant une feuille de nature cellulosique (papiers divers, cellophane) imprégnée d'un colorant fluorescent, traitée ensuite pour lui conférer une certaine phosphorescence, puis enfin montée, à l'aide de paraffine, comme diélectrique d'un condensateur aux bornes duquel on applique une différence de potentiel alternative sinusoïdale.

Dans de premières expériences faites sur la gonacrine et l'orangé d'acridine (1), nous avions trouvé que la variation de la brillance en fonction de la tension efficace appliquée était analogue à celle connue pour les cellules électroluminescentes utilisant des phosphores anorganiques.

Par une étude à l'oscillographe cathodique (2), il était apparu que la lumière émise suivait sans retard les variations de la tension appliquée à 50 périodes/s., mais plus à 400, ce qui distinguait l'électroluminescence organique des cellules anorganiques, où une persistance constante de la lumière émise est généralement observable.

Enfin, la répartition spectrale de l'énergie semble bien être indépendante de la valeur du champ électrique (3), le spectre émis ressemblant au spectre de photoluminescence de la substance avec, en plus, semble-t-il, une bande nouvelle.

Nous devons signaler que S. Larach (4) avait pu, de son côté, construire des cellules électroluminescentes en substituant au SZn phosphorescent, habituellement utilisé, des cristaux d'acridine. On retrouve aussi l'emploi d'autres cristaux de composés organiques pour des cellules électroluminescentes dans un brevet Sylvania (5), mais dans les deux cas ces cristaux organiques ne pouvaient pas se comparer aux phosphores anorganiques.

Nous-mêmes avions fait aussi quelques essais dans cette voie, qui nous était apparue comme moins intéressante que l'utilisation des pellicules phosphorescentes.

Dès l'emploi des cellules à pellicules phosphorescentes, il nous était apparu par les premières mesures (1) que les cellules ne pouvaient donner des résultats reproductibles, qu'après avoir été portées un temps suffisant à des potentiels supérieurs aux potentiels utilisés ensuite pour l'étude.

L'emploi du carbazol comme substance active nous a fourni des cellules qui présentaient ce phénomène parasite au plus haut point. C'est ainsi que nous avons pu trouver que l'augmentation fugace, mais parfois très considérable, de la brillance devait être rapportée au fait que les cellules avaient été préalablement exposées à la lumière et qu'ainsi de l'énergie pouvait s'accumuler pour n'être libérée, sous forme lumineuse, que grâce à la mise sous tension de la cellule.

Nous décrirons donc ici la préparation des cellules au carbazol et, de façon plus générale, les amélio-

rations apportées dans notre technique de préparation des cellules électroluminescentes organiques.

Après avoir rapporté les résultats obtenus en électroluminescence pure, nous insisterons sur l'électrophotoluminescence, dont les lois apparaissent comme assez simples et nous montrerons comment on peut faire une nette séparation entre ces deux phénomènes de luminescence, l'électrophotoluminescence organique n'ayant, à notre connaissance, jamais été signalée dans nos conditions de travail, ni même autrement.

PREPARATION DES CELLULES

Ne pouvant plus utiliser ici des solutions aqueuses, nous avons dû remplacer la cellophane par un autre support qui se laisse imbiber par les solvants organiques, ici l'alcool éthylique. Nous avons eu recours, soit au papier sulfurisé très mince, soit au papier à cigarettes, tel quel ou au contraire imprégné de dérivés cellulosiques solubles ou non dans l'eau. Ce dernier support présente cependant dans tous les cas le défaut d'une moins grande homogénéité et il est possible de reconnaître à la loupe la forme des fibres de cellulose, devenues luminescentes.

Pour une plus grande sécurité de fonctionnement, nous avons conservé ici une feuille de mica comme diélectrique protecteur, mais certains essais ont montré qu'on pouvait la remplacer par des enduits transparents très isolants et de rigidité électrique suffisante.

Du papier sulfurisé (épaisseur 3/100 mm.) a été maintenu 15 minutes dans la solution alcoolique de carbazol. Il est séché à l'étuve et aussitôt monté en présence de paraffine entre une plaque d'aluminium et une feuille de mica, suivant la technique adoptée précédemment.

Les cellules sont alors exposées à une vive lumière pendant un jour ou deux et mises sous tension.

On constate alors que leur brillance est relativement très élevée pour les tensions utilisées dans la suite des expériences. Il est ainsi possible d'observer la brillance de cellules dans une pièce éclairée par la lumière électrique ou même par la lumière solaire diffuse. Mais au bout de quelques minutes, elle a notablement diminué et après une demi-heure, on peut considérer qu'elle est devenue sensiblement constante.

On applique une tension aussi élevée que possible, un peu supérieure à celles des mesures postérieures, qui apparaissent aussitôt comme reproductibles.

On s'efforce ensuite de ne pas laisser les cellules voir la lumière extérieure entre les expériences et d'ailleurs avant toute série d'expériences, on maintient les cellules un certain temps sous une tension supérieure à celles des expériences.

I. ELECTROLUMINESCENCE

Les cellules ayant été traitées comme il vient d'être dit sont placées devant un photomultiplicateur LALLEMAND devant lequel on peut mettre des écrans interférentiels. Cette technique qui a été décrite dans un précédent article ([3]), permet d'avoir une idée approximative de la répartition spectrale de l'énergie, tout en faisant apparaître l'action de la tension efficace appliquée. Rappelons que les courbes ici tracées (fig. 1) ont simplement pour but de faciliter l'examen des résultats.

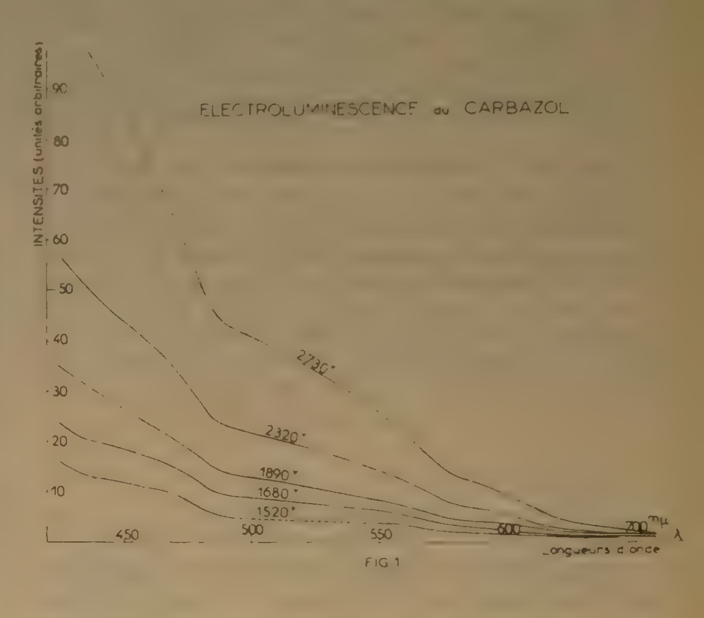


FIG 1

L'observation de la figure fait apparaître que les courbes peuvent se déduire les unes des autres par des dilatations des ordonnées, c'est-à-dire que la répartition spectrale de l'énergie est indépendante de la tension appliquée. Un tel résultat avait déjà été obtenu avec l'orangé d'acridine ([3]).

Il importe donc de comparer le spectre d'électroluminescence à celui de photoluminescence du carbazol.

La fluorescence de ce corps a fait l'objet d'un grand nombre d'études récentes ([6]). Certains auteurs pensent même qu'à l'état parfaitement pur, il n'est pas fluorescent ([7]). On connaît aussi son spectre de phosphorescence à très basse température ([8]). C'est pourquoi ici encore, nous avons préféré obtenir nous-mêmes le spectre de fluorescence avec le même

dispositif que le spectre d'électroluminescence : jeu d'écrans interférentiels avec photomultiplicateur et spectrographie photographique.

Une spectrographie obtenue à l'aide du spectrographe pour effet Raman du laboratoire nous a permis de tracer la courbe de répartition spectrale de l'énergie du spectre de fluorescence du carbazol solide, suivant les principes de la photométrie photographique et à partir d'un spectre étalon.

D'autre part, nous avions réussi à obtenir sur la même plaque un noircissement notable dû à l'électroluminescence, après une pose de treize heures, ceci dans la région des grandes longueurs d'onde, où par suite de la dispersion du prisme le spectre est moins étalé.

La figure 2 fait apparaître que les deux courbes, fluorescence et électroluminescence, sont très voisines l'une de l'autre, sauf peut-être dans la partie rouge où le spectre d'électroluminescence serait plus riche.

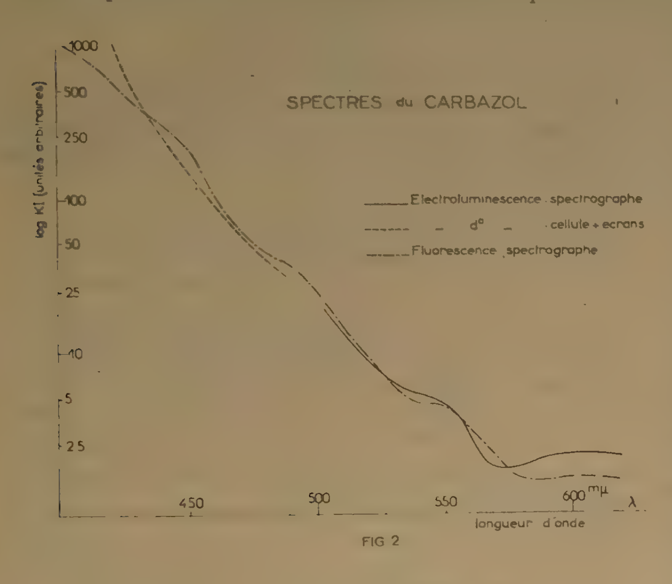


FIG 2

Elle a été limitée à 500 mμ pour l'électroluminescence, car au-delà la plaque ne permet plus de faire des mesures correctes en spectrographie photographique.

Par contre, nous avons tracé, à partir de la courbe 2.320 volts de la figure 1, sur cette même figure 2, la courbe, qui tient compte cette fois de la sensibilité relative du photomultiplicateur aux différentes longueurs d'onde, amenée sensiblement dans le prolongement de la courbe du spectrographe.

On retrouve encore, mais ceci ne correspond en réalité qu'à un ordre de grandeur, que le spectre d'électroluminescence correspond au spectre de fluorescence.

Le cas du carbazol ne permet pas de saisir avec notre appareillage le maximum du spectre, qui aurait été un repère intéressant, mais il semble bien que dans toute la partie prospectée, les deux spectres de luminescence se correspondent.

En particulier, on n'a pas observé ici de bandes d'émission nouvelles, comme cela était apparu nettement avec l'orangé d'acridine, à moins que le phénomène ne se produise dans une zone inaccessible pour nous.

1. Variation de l'émission en fonction de la tension appliquée.

Dans une précédente communication [1], il était apparu que la brillance $\mathcal{B}$ fournie par les cellules à la gonacrine était une fonction de la tension efficace appliquée V de la forme :

$$\mathcal{B} = a\,V^2\,e^{-b/V} \tag{1}$$

où a et b sont des constantes dépendant de la cellule employée. De sorte qu'on peut écrire :

$$\log \mathcal{B} - 2 \log V = - K/V \tag{2}$$

avec :

$$K = b \log e$$

et que la courbe : $\log \mathcal{B} - 2 \log V = f(1/V)$ doit être une droite.

On a réalisé cette transformation sur la figure 3 dans le cas des deux longueurs d'onde 424 et 436 mμ, pour lesquelles la précision des mesures est maximum.

On constate sur cette figure que les cellules au carbazol suivent bien cette loi jusqu'à 2.300 volts, mais les courbes s'incurvent ensuite vers le bas. Il y aurait donc lieu de modifier l'exposant 2 affecté à V.

Remarquons d'ailleurs que les champs appliqués ici sont supérieurs à tous ceux qui furent utilisés avec les cellules à la gonacrine ou à l'orangé d'acridine.

2. Influence de la fréquence du champ.

Divers essais pratiqués avec des fréquences plus élevées, comprises entre 50 et 450 périodes, ont montré qu'à tension efficace égale un champ à fréquence élevée était plus efficace que celui qui est à la fréquence du secteur.

Toutefois, dans le cas particulier des cellules au carbazol, cette influence reste faible : c'est ainsi qu'en passant de 50 à 450 périodes, la brillance est à peine doublée.

Des études ultérieures préciseront cette influence.

II. ELECTROPHOTOLUMINESCENCE

Dès notre première publication [1], nous avions signalé que toute cellule neuve placée devant le photomultiplicateur donnait naissance à une certaine dérive durant de quelques secondes à quelques minutes, dans le galvanomètre de mesure. Cette dérive apparaissait chaque fois qu'une tension plus élevée était appliquée. Nous supposions alors que l'application nouvelle d'une tension plus élevée avait pour effet de libérer sous forme lumineuse une certaine quantité d'énergie latente, après quoi peu à peu devait seule jouer l'électroluminescence propre de la cellule, dont l'étude était alors le but de notre travail.

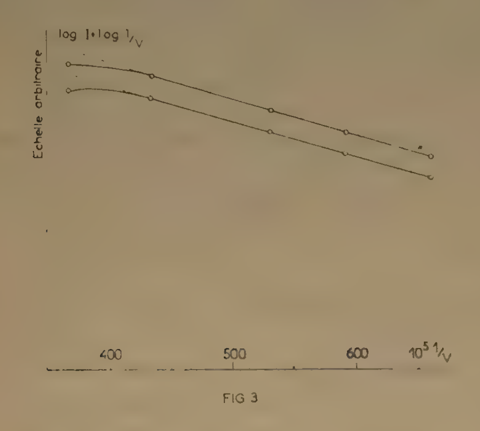


FIG 3

Il pouvait paraître assez vraisemblable que cette énergie latente soit à rapporter à des transformations photochimiques du produit luminescent.

Différentes expériences qualitatives devaient nous permettre de vérifier ce point de vue et d'attribuer le phénomène au fait que nos cellules avaient été préparées et manipulées en plein jour avant d'être mises sous tension.

En effet, une cellule devenue stable après l'application de la tension pendant une durée suffisante, conserve les mêmes caractéristiques si on la remet en fonctionnement par la suite, mais si on a pris la précaution entre les expériences de ne pas lui avoir laissé voir la lumière et si la tension appliquée reste inférieure à celle qui a servi à « vider » la cellule. Une nouvelle dérive pourrait d'ailleurs éventuellement se produire si l'on augmentait la tension au-dessus de cette limite.

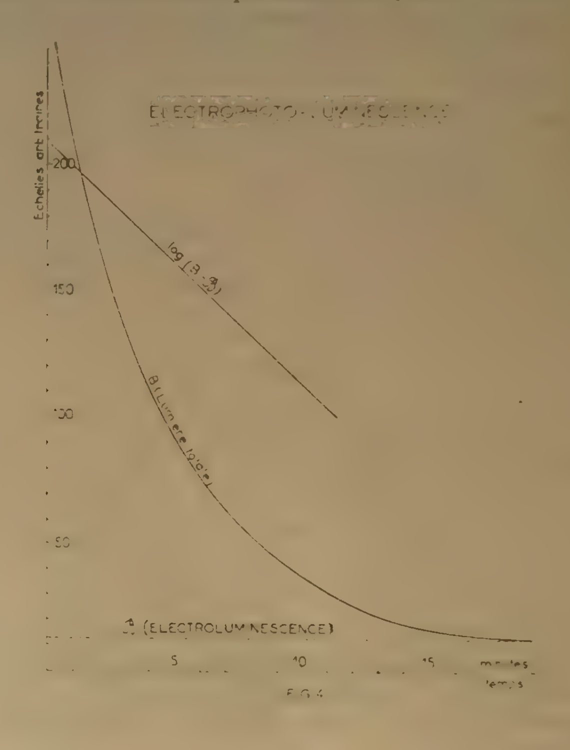
Par contre, si on soumet, entre deux expériences, la cellule à une insolation, on retrouve ensuite une nouvelle dérive lors des premiers instants de fonctionnement.

C'est cette variation de brillance en fonction du temps que nous nous sommes proposé d'étudier ici pour la première fois, la cellule ayant été « vidée », comme il a été montré, puis ensuite isolée dans des conditions données.

Nous nous sommes servi pour l'irradiation d'une lampe « PHILORA », type HP 75, à verre ordinaire, placée à 20 centimètres de la cellule pendant des intervalles de temps variant de quelques minutes à plusieurs heures.

Nous avons trouvé que dans les premières minutes (environ 15 minutes), on pouvait considérer le log de la brillance comme une fonction linéaire décroissante du temps.

La figure 4 est particulièrement caractéristique parce qu'obtenue grâce à une irradiation très forte de la cellule, en plein soleil derrière un verre cathédrale au début de l'après-midi en juin.



En réalité, ceci n'est qu'une approximation parce que l'électrophotoluminescence se trouve être très grande par rapport à l'électroluminescence elle-même : la brillance initiale est environ vingt fois plus élevée que l'électroluminescence, mais au bout de trois minutes seulement, la brillance est déjà réduite de moitié. Enfin, à partir de 20 à 25 minutes, on peut considérer la brillance comme devenue pratiquement constante. C'est l'électroluminescence normale. C'est elle que nous avons désignée par $\mathcal{B}$.

Pour atteindre cette limite, il faut sensiblement le même temps quelle que soit l'irradiation préalable. Seule la brillance initiale se trouve être affectée par la valeur de l'irradiation.

Une étude plus précise montre alors que la brillance B de la cellule soumise à la tension après avoir été exposée à la lumière est la somme de deux termes de la forme :

$$B = \mathcal{B} + \alpha\, e^{-\beta t} \qquad (3)$$

Le premier terme est le terme d'électroluminescence, le second celui d'électrophotoluminescence.

α et β sont des constantes pour une cellule donnée, mais le terme α est lui-même une fonction de l'irradiation, fonction que nous n'avons pas explicitée dans le présent travail. Des expériences méthodiques devront permettre d'y faire intervenir l'intensité de la lumière excitatrice et la durée de l'irradiation. Il semble toutefois apparaître que la cellule se sature assez vite.

CONCLUSION

Les présentes recherches ont donc permis d'établir une nette distinction entre deux phénomènes de luminescence sous l'influence des champs électriques alternatifs.

Sans précautions, deux phénomènes se superposent normalement : l'électroluminescence et l'électrophotoluminescence.

Or, il se trouve que, pour que les cellules électroluminescentes organiques aient de bonnes caractéristiques, il faut avoir soin de les exposer à la lumière du jour un certain temps, lorsque le montage est terminé (en général quelques heures).

Nous pensons qu'il se produit ainsi une élimination des traces d'oxygène restant, l'oxygène s'activant au contact des molécules fluorescentes excitées et réagissant ensuite avec le colorant qu'il détruit partiellement, ceci suivant les résultats connus dans le cas des adsorbats organiques fluorescents. Toutefois, nous n'avons pas eu jusqu'à maintenant la possibilité de faire une vérification directe de cette hypothèse.

Mais ce traitement photochimique préalable des cellules a donc précisément pour effet que la luminescence produite par le courant électrique est au début bien plus forte que celle de l'électroluminescence normale. Après quoi, la brillance tend vers sa valeur normale.

Ainsi maintenant, nos expériences permettent d'expliquer l'instabilité que nous avions trouvée dans nos premières mesures. Mais elles montrent comment on doit opérer pour n'obtenir que l'électroluminescence : il suffit de maintenir sous tension, un temps suffisant, la cellule avant de procéder aux mesures.

Par la suite, on devra conserver les cellules à l'abri de la lumière, tout en répétant, chaque fois, la précaution indiquée, afin de « vider » la cellule de toute énergie lumineuse parasite.

L'électrophotoluminescence peut ainsi être, dans les premières secondes de fonctionnement, un phénomène beaucoup plus intense que l'électroluminescence ; mais son importance semble fortement dépendre de la nature de la substance utilisée.

Pour l'instant, il ne nous est pas possible de préciser la nature même de la transformation subie par le diélectrique luminescent sous l'influence de la lumière. D'autres expériences sont à tenter pour voir en particulier s'il ne s'agit pas de modifications chimiques du produit luminescent.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Bernanose, M. Comte et P. Vouaux. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 64.

(2) A. Bernanose et P. Vouaux. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 261.

(3) A. Bernanose et P. Vouaux. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, **20**, 962.

(4) Communication personnelle de M. Leverenz.

(5) Sylvania. — *Brevets français*, 1952, nos 1.022.100 et 1.022.220

(6) D. Bertrand. — *C. R. Acad. Fr.*, 1945, **220**, 525 ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1945, **12**, 1010, 1016, 1019, 1023, 1026, 1029, 1033 et 1037. G. F. Garlick et A. F. Gibson. — *Nature*, 1947, **160**, 303. H. Kallmann et M. Furst. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 857. H. Kallmann. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 621. P. P. Dikun. — *Zhur. Eksptl. Theoret. Fiz.*, 1950, **20**, 193. S. H. Liebson, M. E. Bishop et J. O. Elliot. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 907. M. Furst et H. Kallmann. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 816. H. Skoldborn. — *Arkiv. Fysik.*, 1951, **4**, 207.

(7) N. Campbell. — *Endeavour*, 1946, **5**, 155.

(8) G. N. Lewis et M. Kasha. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 2100. M. Kasha. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 401. B. Ya. Sveshnikov et A. A. Petrov. — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1950, **71**, 461. P. P. Dikun, A. A. Petrov et B. Ya. Sveshnikov. — *Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz.*, 1951, **21**, 150.

INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ISOTHERME DE FREUNDLICH DANS LE DOMAINE DE TRÈS FAIBLES CONCENTRATIONS

par J. DANON et A. A. L. ZAMITH
Escola Nacional de Quimica, Rio de Janeiro

Manuscrit reçu le 20-3-54

Les phénomènes de répartition d'une substance à l'état de traces entre une phase solide et une solution sont à la base de plusieurs techniques de la radiochimie, telles que la coprécipitation, la chromatographie, les dépôts électrolytiques, etc. Fréquemment, cette répartition est régie par l'isotherme de FREUNDLICH, $\theta = kc^{\alpha}$, où θ est le recouvrement de la surface du solide par les particules adsorbées, c la concentration de l'élément en solution, à l'équilibre ; α, inférieur à l'unité, et k sont des constantes à une température donnée.

L'isotherme de FREUNDLICH, aussi fréquemment rencontrée dans les phénomènes d'adsorption des gaz, a été longtemps considérée comme empirique. Parmi les tentatives d'interprétation théorique, nous examinerons celle proposée par HALSEY et TAYLOR (1).

Généralisant l'isotherme de LANGMUIR, FOWLER (2) a montré que dans le cas de l'adsorption monomoléculaire localisée sur une surface *hétérogène*, en l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées, à une distribution donnée $N(\varepsilon)$ des énergies d'adsorption ε correspond une isotherme d'adsorption $\theta(p)$ telle que :

$$\theta(p) = \int \frac{1}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (1)$$

où a dépend de la fonction de partition pour les degrés de liberté de vibration du centre de masse et les degrés internes de liberté de la molécule adsorbée, et p est la pression ou la concentration, à l'équilibre. En première approximation, a est admis comme constant.

Intégrant (1) de $-\infty$ à $+\infty$, avec la fonction de distribution exponentielle :

$$N(\varepsilon) = N_0 e^{-\varepsilon/\varepsilon_m} \qquad (2)$$

où N_0 et ε_m sont des constantes, HALSEY et TAYLOR (1) ont dérivé l'isotherme de FREUNDLICH sous la forme :

$$\theta = \left(\frac{p}{a}\right)^{kT/\varepsilon_m} N_0\, kT\, \pi \operatorname{cosec} \frac{\pi kT}{\varepsilon_m} \qquad \left(\frac{kT}{\varepsilon_m} < 1\right) \qquad (3)$$

Cependant, cette démonstration a été critiquée par plusieurs auteurs (3, 4, 5) qui ont fait remarquer que HALSEY et TAYLOR étendent l'intégration aux valeurs négatives de l'énergie d'adsorption, impliquant ainsi l'existence de centres de désorption ou de répulsion sur la surface adsorbante, ce qui ne correspond pas à la réalité.

Nous voulons montrer que cette déduction de l'isotherme de FREUNDLICH est valable comme une approximation pour le domaine de très faibles concentrations ou de très faibles recouvrements de la surface adsorbante.

L'intégration de (1) de 0 à $+\infty$, avec la fonction de distribution (2) donne, pour p/a et kT/ε_m inférieurs à l'unité, le développement :

$$\theta = \left(\frac{p}{a}\right)^{kT/\varepsilon_m} N_0\, kT\, \pi \operatorname{cosec} \frac{\pi kT}{\varepsilon_m} + N_0 kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n - \frac{kT}{\varepsilon_m}} \left(\frac{p}{a}\right)^n \qquad (4)$$

On remarque que le premier terme de ce développement est identique à l'expression (3) et que le deuxième terme est donné par une série alternée de puissances entières de p/a. L'erreur commise en limitant le développement (4) à son premier terme est inférieure en valeur absolue à $\frac{N_0 kT}{1 - kT/\varepsilon_m}(p/a)$, donc d'autant plus négligeable que la valeur de p est plus petite. De cette façon, l'intégration de (1) de $-\infty$ à $+\infty$, avec la fonction de distribution (2), n'introduit pas d'erreur appréciable si la pression ou la concentration est suffisamment faible.

Ainsi, l'hétérogénéité énergétique de la surface adsorbante peut être responsable de l'isotherme de FREUNDLICH trouvée dans le domaine des très faibles concentrations. Une loi de distribution exponentielle des centres d'adsorption de la forme (2) décrit approximativement cette hétérogénéité.

Il est intéressant de remarquer que ces considérations ne sont pas limitées à la fonction de distribution exponentielle. Nous démontrerons ail-

leurs que cette extension de la limite inférieure d'intégration vers $-\infty$ donne une solution approchée de l'intégrale (1), pour les valeurs de $p \ll 1$, qui est valable pour d'autres fonctions de distribution.

Il est possible d'indiquer la signification statistique de cette approximation. A l'équilibre, $\theta(p, T)$ est équivalent à $\theta(\bar{H} - T\bar{S})$, $\bar{H}$ et $\bar{S}$ étant respectivement l'enthalpie et l'entropie molaires des molécules adsorbées. En l'absence des interactions entre les molécules adsorbées, cette entropie est donnée par la somme d'une entropie non configurationnelle et d'une entropie configurationnelle.

L'entropie non configurationnelle est associée à la fonction de partition pour les degrés de liberté de vibration du centre de masse et les degrés internes de liberté de la molécule adsorbée (*). Dans le cas de l'adsorption physique, ce sont essentiellement les rotations et vibrations du centre de masse de la molécule adsorbée qui contribuent à cette entropie.

L'entropie configurationnelle est associée aux divers arrangements des molécules parmi les centres d'adsorption. Ainsi, si nous appelons N le nombre de centres d'adsorption d'énergie ε_1, et $x_1 < N_1$ le nombre de ces centres occupés par les molécules adsorbées, nous aurons $\dfrac{N_1\,!}{x_1\,!\,(N_1 - x_1)\,!}$ modes d'arranger les x_1 molécules sur les N_1 centres d'adsorption. Le nombre total d'arrangements sur la surface sera donné par le produit des i arrangements, et l'entropie configurationnelle par :

$$S_c = k \log \prod_i \frac{N_1\,!}{x_1\,!\,(N_1 - x_1)\,!} = k \sum_i \log \frac{N_1\,!}{x_1\,!\,(N_1 - x_1)\,!} \qquad (5)$$

En fonction de l'énergie d'adsorption, l'expression (5) s'écrit [3] :

$$S_c = K \int \left\{ \log \frac{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}}{\frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}} + \frac{\log \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}} \right\} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (6)$$

(*) En admettant, comme on l'a dit au début, que cette fonction de partition est une constante, nous avons négligé les variations de l'entropie non configurationnelle. Dans un article récent, HALSEY [b] montre que l'on peut éliminer cette objection, sans changer l'essentiel de sa démonstration, en supposant une relation particulière entre la fonction de partition et l'énergie d'adsorption.

Intégrant (6) entre les mêmes limites $-\infty$ et $+\infty$, avec la fonction de distribution (2), on trouve :

$$S_c = K \left(\frac{\varepsilon_m}{kT} - \pi \operatorname{cotg} \frac{\pi kT}{\varepsilon_m} \right) \left(\frac{p}{a} \right)^{kT/\varepsilon_m} N_0 kT\, \pi \operatorname{cosec} \frac{\pi kT}{\varepsilon_m} \qquad (7)$$

Substituant la valeur de l'expression (3) en (7), on arrive à la relation :

$$S_c = K \left(\frac{\varepsilon_m}{kT} - \pi \operatorname{cotg} \frac{\pi kT}{\varepsilon_m} \right) \theta \qquad (8)$$

La relation (8) montre que l'entropie configurationnelle molaire S_c/θ est constante et indépendante du recouvrement de la surface θ. Or, l'intégration correcte de (6), c'est-à-dire de 0 à $+\infty$, avec la fonction de distribution (2) amène nécessairement à une relation du type $S_c/\theta = f(\theta)$ pour l'entropie configurationnelle molaire comme fonction du recouvrement de la surface θ. En effet, admettons que la relation $S_c = \alpha\theta$, où α est constant et indépendant de θ, donc de p, se vérifie quand on intègre (1) et (6) de 0 à $+\infty$, avec la fonction de distribution (2). Nous pouvons alors écrire :

$$K \int_0^\infty \left\{ \log \frac{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}}{\frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}} + \frac{\log \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}} \right\} N_0 e^{-\varepsilon/\varepsilon_m}\, d\varepsilon = \alpha \int_0^\infty \frac{1}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT}} N_0 e^{-\varepsilon/\varepsilon_m}\, d\varepsilon \qquad (9)$$

Faisons $\dfrac{a}{p} e^{-\varepsilon/kT} = x$ et $\dfrac{kT}{\varepsilon_m} = m$:

$$\int_0^{a/p} \log \left(\frac{1 + x}{x} \right) . x^{m-1}\, dx + \int_0^{a/p} \log (x) . \frac{x^{m-1}}{1 + x}\, dx = \frac{\alpha}{K} \int_0^{a/p} \frac{x^{m-1}}{1 + x}\, dx \qquad (10)$$

Intégrant par parties la première de ces intégrales, on arrive à :

$$\int_0^{a/p} \left(\log x - \frac{\alpha}{K} + \frac{1}{m} \right) . \frac{x^{m-1}}{1 + x}\, dx = \frac{1}{m} \left(\frac{a}{p} \right)^m \log \frac{\frac{a}{p}}{1 + \frac{a}{p}} \qquad (11)$$

Dérivant par rapport à a/p les deux membres de (11), nous trouvons :

$$\frac{\alpha}{K} = (1 + a/p) \log (1 + a/p) - (a/p) \log (a/p) \qquad (12)$$

Ceci montre que α est une fonction de p, en contradiction avec ce qui a été admis au début. Ainsi l'entropie configurationnelle molaire est une fonction du recouvrement de la surface, contrairement à ce que l'on trouve quand on effectue les intégrations de $-\infty$ à $+\infty$.

On arrive ainsi à la conclusion que la signification statistique de l'approximation discutée est d'avoir négligé les variations de l'entropie configurationnelle molaire avec le recouvrement de la surface, mais ceci est justifié pour les faibles valeurs du recouvrement.

Nous remercions M. Horacio Macedo pour les conseils qu'il nous a apportés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Halsey et H. S. Taylor. — *J. Chem. Phys.* (1947), **15**, 624.

(2) R. H. Fowler. — *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (1936).

(3) T. L. Hill. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 762.

(4) F. C. Tompkins. — *Trans. Far. Soc.* (1950), **46**, 569.

(5) R. Sips. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1024.

(6) G. Halsey. — *Advances in Catalysis*, vol. IV. Academic Press (1952).

CATALYSE. RELATION ENTRE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION VRAIE ET L'ÉNERGIE D'ACTIVATION EMPIRIQUE DANS LA CHIMISORPTION ET LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE

par JEAN-EUGÈNE GERMAIN
(Faculté des Sciences de Lille, Chimie générale)

Manuscrit reçu le 24-3-54

SOMMAIRE

On montre dans ce qui suit que la chaleur d'activation empirique obtenue par application de l'équation d'ARRHÉNIUS aux mesures de vitesse d'adsorption et de réactions catalytiques n'est pas une quantité théoriquement utilisable, car elle est en relation compliquée avec la chaleur d'activation réelle du processus élémentaire d'adsorption ou de réaction. Un certain nombre de conclusions tirées de sa variation devraient donc être révisées.

Les valeurs de la chaleur d'activation Q de la littérature sont le plus souvent obtenues par application au processus de chimisorption ou de catalyse de l'équation classique d'ARRHÉNIUS entre deux températures T et T' :

$$v'/v = \text{Exp} - (Q/R)(1/T' - 1/T) \qquad (1)$$

v et v', vitesses du processus aux températures T et T'. L'emploi de cette relation suppose essentiellement que la chaleur d'activation Q est une quantité constante. Or, l'expérience a montré que Q varie non seulement avec la température T, mais encore avec la quantité de gaz adsorbé dans le cas de la chimisorption [1, 2]. Il en résulte que la chaleur d'activation Q donnée par l'équation (1) et que nous appellerons énergie d'activation empirique, ne représente pas une quantité théoriquement définie puisqu'elle dépend non seulement des températures T et T', mais aussi de la façon dont on a défini les vitesses d'adsorption v et v'.

Examinons quelques cas usuels :

a) On peut définir v comme inversement proportionnel au temps t nécessaire pour adsorber une quantité donnée de gaz [3], soit N molécules par unité d'aire de surface (fig. 1). Alors :

$$v'/v = t/t' \qquad (2)$$

sous une pression P constante. La vitesse d'adsorption est généralement donnée par l'équation :

$$dN/dt = a.\text{P Exp} - Q_a/RT \qquad (3)$$

a étant une constante [voir LANGMUIR [4]] ; P, la pression du gaz ; Q_a, la chaleur d'activation vraie, *fonction de T et de N*, dans la mesure où on peut négliger la vitesse de désorption, c'est-à-dire si on fait des mesures à basse température, ou si on considère uniquement le début de l'adsorption (N faible).

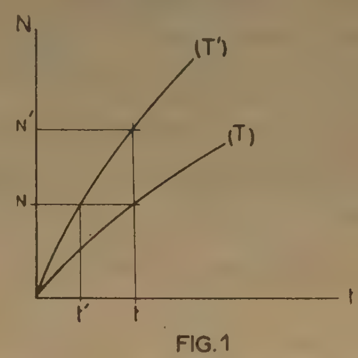


FIG. 1

L'intégration de l'équation (3) donne le temps nécessaire à l'adsorption de la quantité N de gaz, à température et pression constantes :

$$t = 1/a\text{P} \int_0^{\text{N}} \text{Exp}(Q_a/RT)\, d\text{N} \qquad (4)$$

ce qui, joint aux équations (2) et (1), donne :

$$\text{Exp} - Q/R(1/T' - 1/T) = \int_0^{\text{N}} \text{Exp} - [Q_a/RT']\, d\text{N} \Big/ \int_0^{\text{N}} \text{Exp} - [Q_a/RT]\, d\text{N} \qquad (5)$$

Cette relation entre Q et Q_a se simplifie dans les cas particuliers suivants :

1° Si on prend une valeur de N assez petite (v et v' sont alors les vitesses initiales), l'équation (5) donne :

$$Q(1/T - 1/T') = Q_a(T)/T - Q_a(T')/T' \text{ pour N} = 0 \qquad (6)$$

Application. — Dans une région ou Q_a varie peu avec T, la chaleur d'activation mesurée Q lui est

égale ; partant de cette valeur, on peut étudier la variation de Q_a dans une région de température plus étendue, puisque dans l'équation (6), on connaît $Q_a(T)$, et mesure Q, ce qui donne $Q_a(T')$.

L'équation (6) donne à la limite lorsque T' tend vers T :

$$Q = [Q_a - T(\partial Q_a/\partial T)]_{N=0} \qquad (7)$$

qui montre que dans une région où Q_a varie fortement avec T, on peut observer des valeurs nulles ou négatives de l'énergie mesurée Q (parties anti-Arrhénius), sans qu'il en résulte de telles valeurs pour Q_a.

2° Si on prend une valeur de N assez grande pour définir la vitesse v, mais deux températures T' et T assez voisines, les équations (5) et (7) donnent :

$$Q = (1/N) \int_0^N [Q_a - T(\partial Q_a/\partial T] \,.\, dN \qquad (8)$$

qui montre que Q est égal à la valeur moyenne de l'expression (7) dans l'intervalle O-N. On peut faire ici les mêmes remarques que sur l'expression (7).

b) On peut définir v comme proportionnel à la quantité N de gaz adsorbée au bout d'un temps t donné [3] (fig. 1). Dans ce cas :

$$v'/v = N'/N \qquad (9)$$

et l'application de l'équation (3) aux températures T et T' donne :

$$\int_0^N \mathrm{Exp}\,(Q_a/RT).dN = \int_0^{N'} \mathrm{Exp}(Q_a/RT').dN \qquad (10)$$

qui définit la relation entre N' et N. Si T' et T sont suffisamment voisins, on peut en différenciant ces expressions par rapport à T montrer que :

$$\delta N/N = (dT/RT^2)\,(1/N) \int_0^N [Q_a^s - T(\partial Q_a/\partial T].\ \mathrm{Exp}\,(Q_a/RT)\ .dN\ /\ \mathrm{Exp}\,(Q_a/RT) \qquad (11)$$

et en différenciant (1) combiné à (9) :

$$\delta N/N = (Q/RT^2)\ dT \qquad (12)$$

Comparant (9) et (12) :

$$Q = (1/N) \int_0^N [Q_a - T(\partial Q_a/\partial T)]\ .\ \mathrm{Exp}\,(Q_a/RT).dN\ /\ \mathrm{Exp}(Q_a/RT) \qquad (13)$$

La relation entre la chaleur d'activation empirique Q et la chaleur d'activation vraie Q_a est donc différente de celle qu'on a trouvé plus haut (8), ce qui montre bien que cette relation dépend de la définition pratique de la vitesse v.

L'expression au numérateur de (13) est la valeur moyenne de $[Q_a - T(\partial Q_a/\partial T)]\ .\ \mathrm{Exp}(Q_a/RT)$ dans l'intervalle O-N ; dans une région de température où Q_a croît rapidement, cette expression peut être nulle ou négative, et il en sera de même de la chaleur d'activation empirique Q.

Application. — Taylor et Strother [1] ont étudié la variation avec la température T de la quantité adsorbée en un temps $t = 5$ minutes par une masse donnée d'oxyde de zinc. La courbe obtenue (« five minute isobar ») n'est autre que la courbe $v(T)$, dans la définition (*b*) de la vitesse v. Cette courbe présente un maximum au voisinage de T = 100° C, et un minimum vers T = 250° C (fig. 2).

Les auteurs ont interprété ces anomalies comme indiquant l'intervention de deux types de « sites » superficiels, les premiers actifs à basse température correspondent à une énergie d'activation de Q # 5 Kcal. et les deuxièmes actifs à haute température à Q # 12 Kcal.

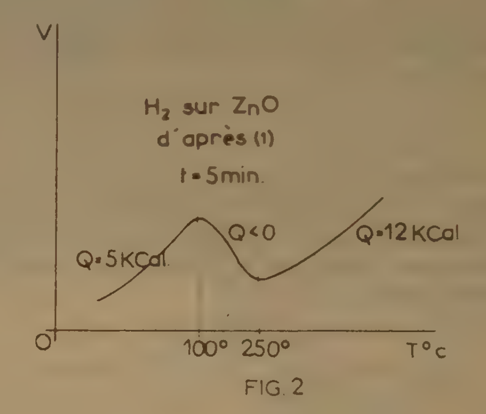


FIG. 2

Nous pourrions interpréter autrement cette courbe d'après le calcul précédent. L'équation (12) montre, en effet, que la pente de la courbe est égale à N. Q/RT^2. Les extrema correspondent donc à Q = 0, c'est-à-dire aux températures telles que l'expression (13) s'annulle. Or, ces températures correspondent simplement aux cas où la variation de Q_a avec T est telle que $Q_a - T(\partial Q_a/\partial T)$ s'annule.

Les deux régions de haute et basse température correspondent à une très faible variation de Q_a avec T de sorte de $Q = Q_a$ = cte. La région intermédiaire correspond à une variation de Q_a avec T si rapide que l'expression $Q_a - T(\partial Q_a/\partial T)$ devient négative.

c) Dans le cas particulier des catalyseurs semi-conducteurs que nous avons analysé par ailleurs [5, 6], nous avons montré qu'effectivement Q_a varie considérablement avec la température.

Si on considère le diagramme de bandes d'un semiconducteur type N à un niveau d'impureté (fig. 3), nous avons montré que l'énergie d'activation d'adsorption pour une molécule donneur est égale à :

$$Q_a = \varphi - \chi \qquad (14)$$

où φ est le travail d'extraction du réseau semiconducteur et χ la profondeur de la bande de conduction.

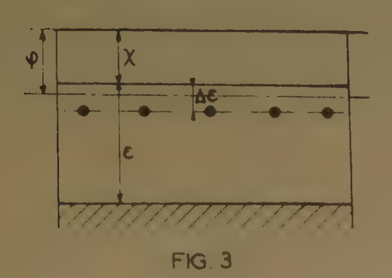


FIG. 3

Si nous nous en tenons aux vitesses d'adsorption initiales (N = 0), la valeur de φ à considérer dans (14) n'est autre que celle du réseau lui-même. Or, on connaît l'allure générale de la variation de φ (niveau de FERMI) d'un semiconducteur de ce type avec la température. Elle est représentée par la courbe de la figure 4 (d'après (7), p. 244), qui donne par une simple translation la courbe $Q_a(N = 0)$ en fonction de T. Dans une région de basse température, Q_a varie peu et reste égal à $\Delta\varepsilon/2$ (voir la valeur de $\Delta\varepsilon$ sur la figure 3) ; dans la région de haute température, Q_a devient égal à $\varepsilon/2$. Dans chacune de ces régions, la chaleur d'activation empirique Q sera égale à la chaleur d'activation vraie Q_a.

Mais dans la région intermédiaire où Q_a varie avec T, Q sera par exemple donné par l'équation (7), d'où une facile construction graphique donnant Q à partir de la courbe figure 4. En effet, en un point $A(T, Q_a)$, la tangente à la courbe intersecte l'axe des Q_a au point C et : $\overline{BC} = - T(\partial Q_a/\partial T)$, tandis que $\overline{OB} = Q_a$, donc $\overline{OC} = Q$. Il en résulte la courbe Q(T) de la figure 5.

On voit facilement que si la transition entre les régions de basse et haute température est assez rapide (cas de la figure), Q est négatif pour les températures entre θ et θ', et s'annule pour ces deux températures. L'analogie avec le cas expérimental de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc (1) est frappante.

Si, au contraire, la transition est lente, Q restera positif dans tous les cas, et l'adsorption ne présentera pas de partie anti-ARRHÉNIUS.

d) Il est évident que la courbe de variation de la chaleur d'activation initiale $Q_a(N = 0)$ avec la température T n'est pas toujours aussi simple que celle de la figure 4.

En particulier, on peut avoir dans un semiconducteur plusieurs niveaux d'impuretés, et leur densité peut varier d'un point à l'autre de la surface adsorbante ; pour un même composé, ces impuretés dépendent considérablement des conditions de préparation et de pré-traitement de catalyseur.

Mais ce qui précède ne rend nullement nécessaire l'utilisation d'un certain schéma de l'adsorption ; il suffit, en effet, d'admettre que la chaleur d'activation du processus élémentaire varie avec la température, quelles que soient les causes de cette variation.

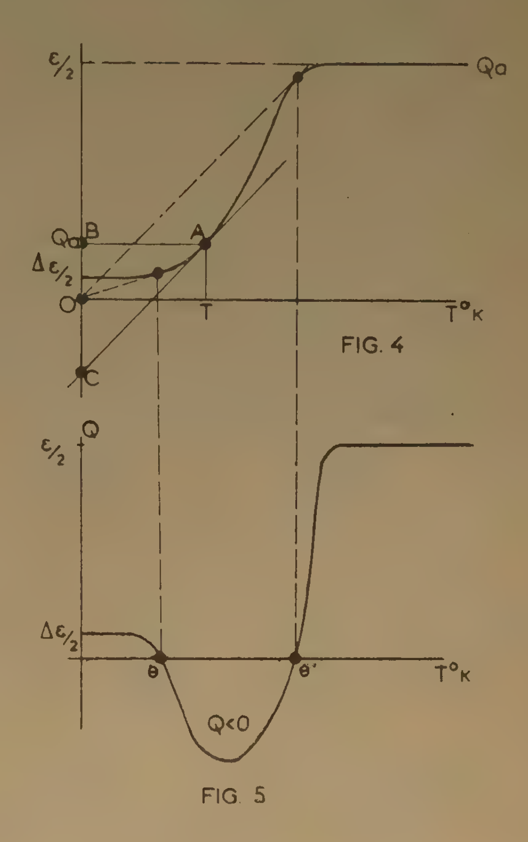


FIG. 5

En conclusion, la chaleur d'activation empirique Q obtenue en appliquant l'équation d'ARRHÉNIUS (1) aux vitesses d'adsorption n'est égale à la chaleur d'activation vraie que dans les régions de température où cette dernière est pratiquement indépendante de la température, et à condition de la définir à partir des vitesses initiales. Cette chaleur d'activation empirique n'a plus de sens dans les régions

où la chaleur d'activation vraie varie avec la température ; Q peut alors prendre des valeurs négatives, et il n'est pas nécessaire pour les interpréter de faire appel à des hypothèses spéciales concernant le mécanisme de l'adsorption. Comme dans certains cas, la vitesse de la réaction catalytique est réglée par celle de l'adsorption d'un ou plusieurs réactants, ce qui précède est encore vrai des chaleurs d'activation de certaines réactions catalytiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) TAYLOR et STROTHER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 586
(2) TAYLOR et HOWARD. — *Ibidem*, 1934, **56**, 2259.
(3) TAYLOR et BURWELL. – *Ibidem*, 1936, **58**, 697.
(4) LANGMUIR I. – *Ibidem*, 1918, **40**, 1931.
(5) GERMAIN J. E. – *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 236.
(6) GERMAIN J. E. – *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 345.
(7) SHOCKLEY W. – *Electrons and holes in semiconductors*, New-York, 1950.

SUR LE MÉCANISME DE L'OXYDATION ET DE LA RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUES DANS QUELQUES SYSTÈMES RÉVERSIBLES

par Eugène LEWARTOWICZ
Laboratoire d'Electrolyse du C. N. R. S.

Manuscrit reçu le 14-4-54

RÉSUMÉ

Des renseignements intéressants concernant le mécanisme intime de l'oxydation et de la réduction électrolytique aux surtensions élevées sont obtenus par les mesures du rendement de ces réactions. On a mis au point une méthode de dosage potentiométrique avec le courant électrique comme réactif. Appliquée à quelques systèmes réversibles (Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3}, quinone/hydroquinone), elle permet de constater que le rendement est de 100 % pour les densités de courant inférieures au palier de diffusion et qu'il est moindre pour des densités plus grandes. Quelle que soit l'intensité, la quantité de substance oxydée ou réduite est alors la même. On en déduit que l'oxydation et la réduction chimique n'interviennent pratiquement pas dans l'électrolyse de ces systèmes, excepté pour la réduction de la quinone où les résultats obtenus sont différents.

Introduction.

Lorsqu'une solution d'un système d'oxydo-réduction est électrolysée entre deux électrodes séparées par un diaphragme poreux, la concentration de la forme réduite augmente dans le compartiment cathodique au détriment de celle de la forme oxydée : $Ox + \nu\theta \rightarrow Red$, alors que, dans le compartiment anodique, c'est la réaction inverse, $Red \rightarrow Ox + \nu\theta$, qui a lieu. Si l'on remarque que les variations de concentration, dues à la diffusion et à la migration à travers la paroi de séparation, peuvent être facilement rendues négligeables par rapport à celles qui résultent des réactions sur les électrodes, on peut admettre que la concentration globale du système, dans chacun des compartiments, ne varie pas au cours de l'électrolyse, $(Ox) + (Red) = \gamma$. Autrement dit, la quantité de réducteur disparu dans une oxydation est égale à la quantité d'oxydant produit : $N_{ox} = -N_{red}$.

Dans le cas général, le rendement d'une oxydation ou d'une réduction électrolytique est inférieur à 100 %, une fraction du courant d'électrolyse étant consommée dans une autre réaction électrochimique qui est, habituellement, la décomposition de l'électrolyte (dégagement d'hydrogène sur la cathode ou d'oxygène sur l'anode), accompagnant l'oxydation ou la réduction considérée. On peut, dans le cas des systèmes réversibles, obtenir un rendement de 100 % dans les deux compartiments à la fois si l'on prend soin d'agiter la solution et de ne pas dépasser, pour chacune des électrodes, les densités limites de courant, I_a^∞ et I_c^∞, dues à l'appauvrissement de la solution au voisinage de l'électrode. Bien entendu, les électrodes employées doivent être inattaquables. Dans ces conditions, le nombre d'équivalent-grammes de substance oxydée dans le compartiment anodique est égal au nombre d'équivalent-grammes réduits dans l'autre compartiment : $It = \mathcal{F}N_{ox}$ (anode) $= \mathcal{F}N_{red}$ (cathode). Il est alors possible, en supprimant le diaphragme, de poursuivre l'électrolyse indéfiniment sans modifier en quoi que ce soit la composition de l'électrolyte. C'est précisément dans de telles conditions que les mesures de la surtension dans de nombreux systèmes d'oxydo-réduction ont été effectuées récemment par nous (1) et par d'autres auteurs (2).

La confrontation de ces mesures avec la théorie permet de conclure que, pour tous les systèmes d'oxydo-réduction étudiés, l'électro-oxydation et l'électro-réduction s'effectuent selon un mécanisme simple, purement électronique :

$$Ox + \nu\theta \leftrightharpoons Red. \qquad (1)$$

Ainsi l'oxydation chimique par le produit de décharge d'un anion (OH^-, $SO_4^=$) et la réduction par l'hydrogène atomique n'ont pas lieu, du moins dans le domaine des surtensions examinées (surtensions inférieures à 200 millivolts).

En ce qui concerne les surtensions plus élevées, il semble qu'elles n'ont pas fait l'objet de recherches systématiques. Dans un travail précédent (3), nous avons émis l'hypothèse que le mécanisme chimique doit se substituer progressivement au mécanisme électronique, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'équilibre. Le but de ce présent travail est précisément d'étendre au domaine des densités de courant

supérieures à la densité limite I^{∞} les mesures de surtension, afin de vérifier si et en quelle proportion le mécanisme chimique de l'oxydation et de la réduction y intervient.

Nous avons donc repris les trois systèmes d'oxydo-réduction étudiés précédemment, à savoir Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3} et quinone-hydroquinone et nous avons fait avec les électrodes de platine poli les mesures de surtension relatives aux solutions de ces systèmes dans SO_4H_2 normal. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 1.

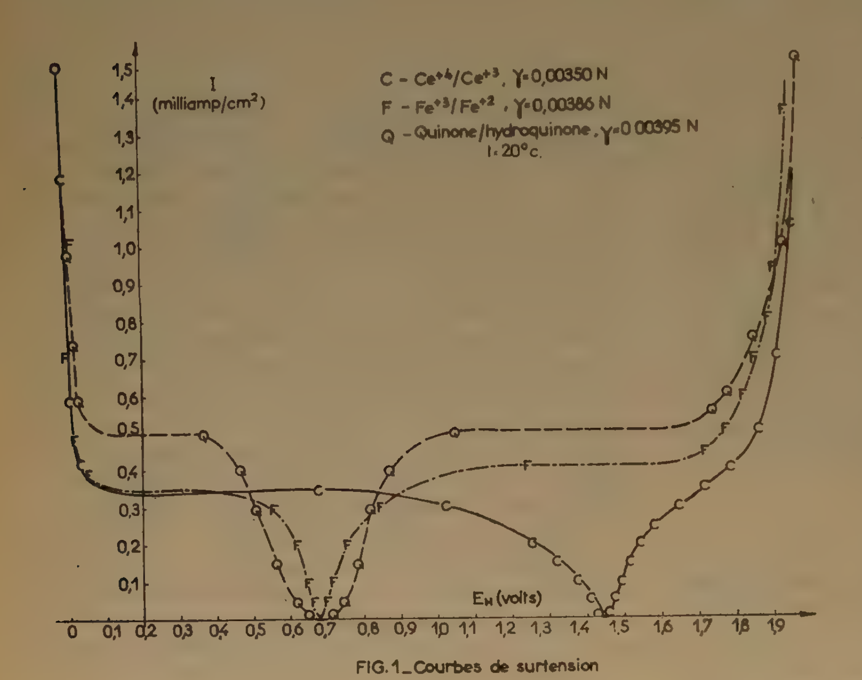


FIG. 1 – Courbes de surtension

On remarque la portion montante de ces courbes qui démarre à + 1, 7 *v* pour les branches anodiques et à + 0,05 *v*. pour les branches cathodiques. Ces valeurs de potentiel correspondent au début du dégagement de l'oxygène sur l'anode et à l'apparition de l'hydrogène sur la cathode. Contrairement à ce qui a lieu pour de faibles surtensions, on n'observe plus de stabilisation de potentiel lorsque la densité de courant atteint et dépasse la valeur limite I^{∞}. Cette évolution du potentiel pour un courant donné s'explique par des modifications de l'électrolyte et surtout par celles de la surface de l'électrode, inévitables dans les conditions d'une électrolyse accompagnée d'un dégagement gazeux. Ainsi les parties montantes des courbes de surtension ne peuvent être déterminées qu'avec une précision beaucoup plus faible que celle qui peut être atteinte dans le domaine de surtension entourant le potentiel d'équilibre.

Après avoir dépassé le palier de diffusion, l'intensité de courant mesurée représente la somme d'au moins deux intensités dues à des réactions électrochimiques différentes. L'application de la théorie générale de la surtension ([4]) à une électrolyse donnant lieu à deux réactions simultanées conduit à des expressions complexes ; on n'arrive à résoudre le problème qu'en faisant certaines approximations qui, dans le cas présent, ne semblent pas être justifiées *a priori*. Aussi, afin d'isoler du courant d'électrolyse global la fraction correspondant à la réaction d'oxydo-réduction considérée, tout en évitant les difficultés expérimentales et théoriques citées, nous nous sommes adressé aux mesures de rendement de l'oxydation et de la réduction. Ces mesures consistent à faire passer entre deux électrodes de platine, séparées par une paroi poreuse, une intensité constante pendant un temps donné et à déterminer la quantité de l'oxydant formé dans le compartiment anodique et celle du réducteur produit sur la cathode.

Méthode de dosage.

Le dosage d'un oxydant ou d'un réducteur réversible peut être effectué par différentes méthodes. En particulier, l'emploi de la méthode potentiométrique classique semble ici tout à fait indiqué. Mais, étant donné que l'électrolyte étudié est composé uniquement d'un système oxydo-réducteur réversible et d'un grand excès d'acide sulfurique dont la concentration peut être considérée comme constante, il est possible d'appliquer ici une méthode de dosage encore plus simple. Il suffit, en effet, de mesurer par rapport à une électrode de référence le potentiel d'une électrode de platine poli, immergée dans la solution étudiée, pour pouvoir calculer à l'aide d'une courbe d'étalonnage les quantités d'oxydant et de réducteur contenues dans le compartiment.

Nous avons tracé, pour les trois systèmes étudiés, les courbes de variation du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du rapport des concentrations (Ox)/(Red), en utilisant des solutions de compositions connues et nous avons constaté que ce poten-

tiel vérifie avec une très grande précision (*) la formule :

$$E = E_o' + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{ Log } \frac{(Ox)}{(Red)} \qquad (2)$$

Dans cette formule, ν représente le nombre d'électrons échangés dans la réaction (1), E_o' une constante, connue sous le nom de potentiel normal apparent d'oxydo-réduction, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et $\mathcal{F}$ le Faraday.

Ce résultat ne peut être surprenant car, la force ionique de la solution étant stabilisée grâce à la présence d'un grand excès d'acide sulfurique, les coefficients d'activité f_o et f_r intervenant dans la formule thermodynamique :

$$E = E_o + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{ Log } \frac{(Ox)}{(Red)} + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{ Log } \frac{f_o}{f_r} \qquad (3)$$

peuvent être considérés comme sensiblement invariables. Précisons que nous avons étudié des solutions, dans l'acide sulfurique normal, des systèmes Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3} et quinone/hydroquinone, la somme des concentrations moléculaires des deux formes étant toujours inférieure à 0,02 M, tandis que les rapports (Ox)/(Red) variaient entre 0,001 et 1.000. La vérification de la formule (2) dans un domaine de potentiel si étendu prouve non seulement que la stabilisation de la force ionique était satisfaisante, mais en outre, que nos conditions expérimentales ont permis de rendre négligeables les phénomènes de migration et de diffusion des ions considérés à travers la paroi poreuse séparant les deux compartiments.

Ainsi la formule (2) peut être utilisée comme moyen permettant un dosage facile de la quantité d'oxydant ou de réducteur formé au cours de l'électrolyse. Envisageons, pour fixer les idées, une électro-oxydation. Désignons par E_i le potentiel d'équilibre initial et par E_f le potentiel final obtenu après une électrolyse avec I ampères pendant t secondes. Le potentiel normal apparent, E_o', étant connu, on peut, en appliquant la formule (2) à l'état initial et à l'état final, calculer le nombre d'équivalent-grammes d'oxydant formé dans le compartiment anodique. En effet, on a :

$$E_i = E_o' + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{ Log } \frac{(Ox)_i}{\gamma - (Ox)_i}$$

$$\text{et} \qquad E_f = E_o' + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{ Log } \frac{(Ox)_f}{\gamma - (Ox)_f}, \qquad (4)$$

d'où :

$$N_{ox} = [(Ox)_f - Ox)_i] V =$$

$$\frac{e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_f - E_o')} - e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_i - E_o')}}{\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_f - E'_o)}\right]\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_i - E'_o)}\right]} \gamma V$$

(*) Pour des solutions fortement oxydées, cériques et quinone, on constate quelques écarts de la théorie, très faibles d'ailleurs.

avec γ représentant la concentration équivalente, globale du système et V le volume de l'anolyte.

Le rapport de la quantité de substance oxydée à la quantité devant théoriquement être oxydée par le courant I pendant le temps t constitue le rendement de l'oxydation envisagée :

$$r = \frac{\mathcal{F}N_{ox}}{It}. \qquad (5)$$

Cette manière de procéder présente un sérieux inconvénient d'ordre pratique : la formule (4) contenant des termes exponentiels, sa résolution nécessite des calculs assez laborieux. Nous avons donc pensé que, dans certaines conditions, il pourrait être possible de remplacer, en première approximation, les termes exponentiels par des termes linéaires provenant de leur développement en série. En particulier, en effectuant ce développement au voisinage du potentiel E_o', on obtient la relation approchée suivante :

$$N_{ox} = \frac{\nu\mathcal{F}}{4\ RT} \gamma V \ (E_f - E_i)$$

$$N_{ox} = \nu \gamma V \frac{E_f - E_i}{0{,}1008} \ (\text{à } 20^{o}\ C) \qquad (6)$$

On constate facilement que, si E_i et E_f sont compris entre $E_o' + 5$ *mv* et E_o'-5 *mv* dans le cas d'un système monovalent, l'erreur, commise lorsqu'on utilise la formule (6) à la place de la formule exacte, est inférieure à 1 % ; elle est inférieure à 4 % pour un domaine s'étendant à $\pm$ 10 *mv* autour de E_o'. Pour un système bivalent, ces limites sont réduites de moitié. A première vue, elles peuvent paraître trop étroites pour qu'il soit possible d'effectuer des dosages précis. En réalité il n'en est rien car, dans le cas des systèmes réversibles, le potentiel d'oxydo-réduction peut être déterminé à 0,01 mV près, ou même mieux. Bien entendu, il est alors indispensable d'apporter un grand soin à la stabilisation de la température de l'électrolyte et de celle de l'électrode de référence. L'emploi d'un galvanomètre très sensible s'impose également dans le circuit d'opposition. A titre d'indication, signalons que, pour obtenir une précision de 0,01 *mv* avec, comme électrode de référence, une électrode à calomel saturée, il faut utiliser un galvanomètre sensible à 10^{-10} amp./mm. et un thermostat au 1/100°. Par le choix approprié d'une électrode de comparaison, on peut diminuer considérablement la résistance interne du circuit de mesure et surtout l'effet de température. On obtient alors la même précision avec un galvanomètre moins sensible et un thermostat moins bon. Le demi-élément de référence correspondant à ces conditions est constitué par un fil de platine poli plongé dans une solution identique au départ à l'électrolyte étudié, mais qui, étant séparée de ce dernier par un tube capillaire et maintenue sous azote, ne subit pas de

modification sensible au cours de la durée limitée des expériences. Quoi qu'il en soit, il est parfaitement possible, dans tous les cas, de mesurer le potentiel d'une électrode réversible avec une précision proche de 1/100 de millivolt et de déterminer ainsi facilement à l'aide de la formule (6) le rendement d'oxydation et de réduction.

Procédé de préparation des solutions.

La formule (6) n'étant applicable que pour des solutions contenant les deux formes du système en concentrations sensiblement égales, nous allons décrire maintenant un procédé permettant d'obtenir ces mélanges par électrolyse, en partant d'une seule substance et de déterminer en même temps la concentration globale, γ, du système.

Supposons une solution contenant, comme électrolyte de base, l'acide sulfurique et, en petite quantité, la seule forme réduite du système. D'après la formule (2), une électrode inattaquable, immergée dans une telle solution devrait indiquer un potentiel négatif, infini. En réalité, une petite quantité de la forme oxydée est presque toujours présente en solution et elle définit un potentiel initial d'oxydo-réduction.

Plaçons cette solution dans le compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse où elle occupera un volume V et faisons passer une intensité I pendant un temps t, en utilisant une très grande anode inattaquable afin que le rendement d'oxydation soit de 100 %. Une concentration de l'oxydant $(Ox) = It/\mathcal{F}V$ s'établira dans le compartiment et, en même temps, la concentration du réducteur passera de γ à $\gamma - (Ox)$, ce qui définira un potentiel d'équilibre E. Si nous répétons l'électrolyse en maintenant le rendement toujours égal à 100 %, les augmentations successives, ΔE, du potentiel, provoquées par le passage de la même quantité d'électricité, $\Delta Q = It$, deviendront d'autant plus faibles que la concentration de l'oxydant formé s'approchera davantage de la concentration du réducteur restant. Cette variation du potentiel passera par un minimum au moment où les concentrations des deux formes s'égaliseront, puis elle augmentera progressivement.

En effet, si l'on dérive par rapport à (Ox) la fonction :

$$E = E'_o + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{Log} \frac{(Ox)}{\gamma - Ox}, \qquad (7)$$

on obtient :

$$\frac{dE}{d\,(Ox)} = \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \left[\frac{1}{(Ox)} + \frac{1}{\gamma - (Ox)}\right]. \qquad (8)$$

Il est facile de constater que $dE/d(Ox)$ prend, pour $(Ox) = \frac{1}{2}\gamma$, une valeur minimum égale à $4\,RT/\nu\mathcal{F}\gamma$. Il en est de même en ce qui concerne la fonction :

$$\frac{dE}{dQ} = \frac{RT\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E - E_o')}\right]^2}{\nu\mathcal{F}^2\gamma V\, e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E - E_o')}} \qquad (9)$$

dont la valeur minimum, pour $E = E_o'$, est égale à $4\,RT/\nu\mathcal{F}^2\gamma V$. La formule (9) résulte directement de la formule (8) et des relations :

$$d(O_x) = dQ/\mathcal{F}V \quad \text{et} \quad (Ox) = \gamma \frac{e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E - E_o')}}{1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E - E_o')}}$$

Pour compléter notre raisonnement, il suffit d'assimiler ΔE à dE et ΔQ à dQ.

En déterminant le minimum de la courbe de variation de $\Delta E/\Delta Q$ en fonction de E, on obtient la valeur du potentiel normal apparent d'oxydo-réduction E_o'. En outre, la quantité d'électricité, Q, nécessaire pour atteindre ce potentiel, permet de calculer la concentration globale du système, $\gamma = 2\,Q/\mathcal{F}V$.

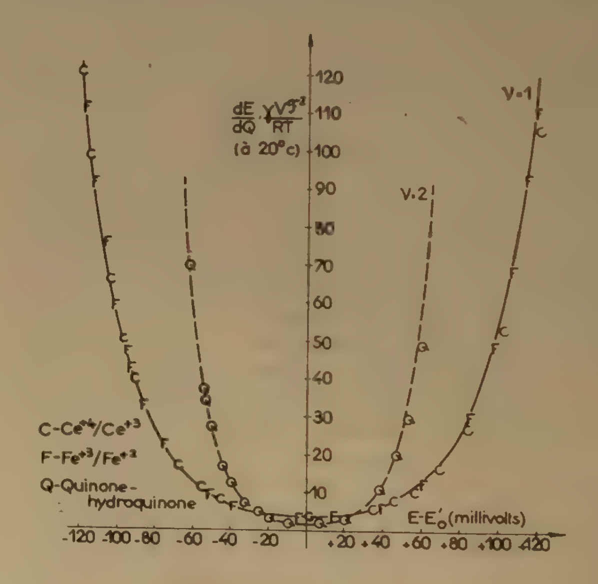


Fig. 2. — Courbes de titrage potentiométrique par électrolyse

Comme on le voit sur la figure 2, la courbe $dE/dQ = f(E)$ est très aplatie au voisinage de son minimum. Cette propriété, grâce à laquelle nous pouvons, sans commettre une erreur appréciable, utiliser dans ce domaine la formule (6), ne nous permet toutefois

d'atteindre la valeur de E_o' qu'avec une précision médiocre. On peut améliorer la précision dans la détermination de E_o' si l'on cherche graphiquement l'axe de symétrie de la courbe expérimentale complète.

Description de l'appareillage.

La cellule d'électrolyse, visible sur la figure 3, est constituée par un ballon d'un litre à 9 cols rodés (rodages mâles). Le rodage central (50/50) supporte un guide-agitateur : tube calibré intérieurement au diamètre de la tige rodée de l'agitateur. La partie femelle du plus grand des rodages latéraux (29/42) est soudée à un tube muni d'un fond en verre fritté de porosité 4, qui sert dans le cas d'une électrolyse avec séparation de compartiments. Un rodage 19/38 laisse passer une sonde électrolytique, c'est-à-dire un tube dont l'extrémité est coudée et effilée en capillaire. La sonde peut être orientée pour que son extrémité entre en contact avec une des trois électrodes de platine poli contenues dans le ballon. Deux de ces électrodes sont des plaques carrées de 10 mm

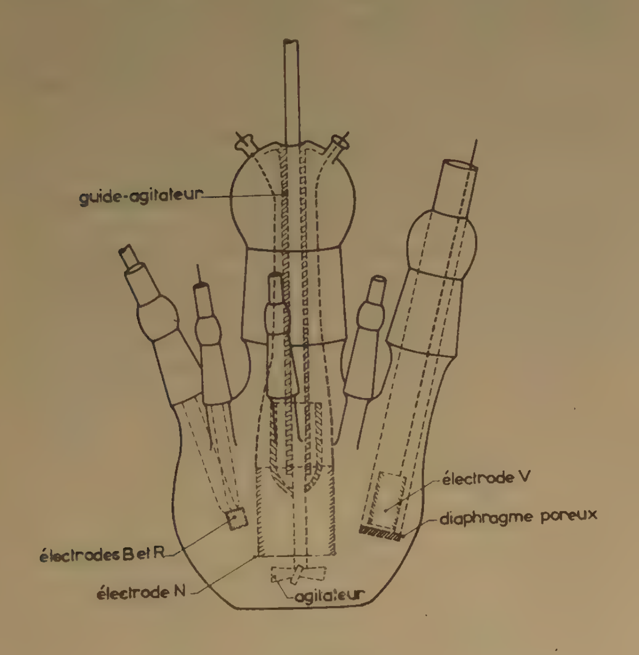


Fig. — 3. Cellule d'électrolyse.

de côté, soudées à des tubes de verre cristal. Ces tubes sont supportés par deux rodages 14/35 placés de chaque côté du rodage 19/38. La troisième électrode a la forme d'un panier sans fond ; sa surface peut être évaluée à 200 cm². Elle s'introduit dans le ballon par le rodage central et elle entoure la tige de l'agitateur. Le contact électrique de cette dernière électrode est assuré par deux fils de platine fixés à la piscéine dans les ouvertures prévues dans le haut de l'appareil. Une dernière électrode, également en platine poli, est placée dans le petit compartiment. Les autres rodages (14/35) servent à faire passer un thermomètre et les tubes de vidange et de circulation d'azote.

On utilise l'azote R que l'on fait barboter préalablement dans une solution de SO_4H_2 normal. L'arrivée de l'azote peut se faire de deux façons (voir fig. 4). La première arrivée (tube plongeant) est utilisée avant l'électrolyse pour enlever l'oxygène dissous ; la deuxième, qui sert uniquement à maintenir une atmosphère d'azote, est préférable au cours des mesures. Pour éviter les différences de pression entre les deux compartiments, l'azote, avant de sortir dans l'atmosphère par un flacon de garde, traverse le petit compartiment. La présence de bulles dans le flacon de garde prouve que la pression d'azote est suffisante par rapport à l'étanchéité de l'appareil.

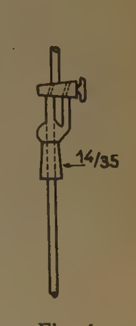


Fig. 4. Arrivées d'azote

Avec l'appareillage décrit, on peut établir le circuit d'électrolyse de plusieurs façons : entre l'électrode V et l'électrode N (montage utilisé lorsqu'il s'agit de modifier rapidement la composition de la solution), entre l'électrode V et l'électrode B (mesures de rendement), entre l'électrode N et l'électrode B (mesures de surtension, dans ce cas le petit compartiment n'est pas employé). L'électrode R ne fait jamais partie du circuit d'électrolyse, elle sert exclusivement aux mesures du potentiel d'oxydo-réduction. On détermine ce potentiel et la surtension soit par rapport à une électrode à calomel saturée, soit par rapport à une électrode réversible d'oxydo-réduction. L'ensemble de l'appareillage est contenu dans un thermostat à eau maintenu à 20° C.

Préparation des solutions.

Nous avons utilisé des solutions (Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3}, quinone/hydroquinone) dans lesquelles les deux formes, oxydée et réduite, étaient présentes en concentrations égales. Bien entendu, ces solutions peuvent être préparées par pesée de quantités équivalentes de deux substances. Cependant, nous avons, le plus souvent, préparé le mélange d'oxydo-réduction par électrolyse dans la cellule elle-même, en partant du produit disponible à l'état le plus pur. Après avoir réduit (ou oxydé) entièrement la solution initiale, on inverse le sens du courant et on fait passer des quantités connues d'électricité entre les électrodes V et N. Cette dernière permet de travailler

à des intensités relativement élevées sans qu'un dégagement d'oxygène (ou d'hydrogène) se produise. Ainsi la solution peut être rapidement oxydée (ou réduite) avec un rendement maximum. Pour que ce rendement reste égal à 100 %, il suffit, comme on le verra plus loin, de maintenir le potentiel de l'électrode N au-dessous de + 1,5 volt (anode) ou au-dessus de — 0,2 volt (cathode) par rapport à une électrode à calomel saturée.

La courbe de variation de $\Delta E/\Delta Q$ en fonction de E, obtenue dans ces conditions, donne, par son minimum, la valeur de E_0'. En arrêtant l'électrolyse lorsque ce potentiel est atteint, on obtient le mélange cherché. En outre, la quantité de substance introduite dans le compartiment est vérifiée grâce à ce procédé qui n'est qu'un dosage potentiométrique avec le courant comme réactif.

Quelques points expérimentaux, obtenus pour les trois systèmes d'oxydo-réduction étudiés, sont indiqués sur la figure 2. La coïncidence de ces points avec les courbes théoriques correspondantes est remarquable.

Résultats.

Après avoir préparé le mélange désiré, on effectue les mesures du rendement qui forment l'objet principal de ce travail. Ces mesures consistent à déterminer par la variation du potentiel d'équilibre de la solution (formule 6) le nombre d'équivalent-grammes oxydés ou réduits par le passage d'une quantité connue d'électricité.

La marche des expériences est la suivante : on fait passer une intensité constante pendant un temps donné en notant le potentiel moyen — v — de l'électrode polarisée (ce potentiel évolue en général au cours de l'électrolyse). Quelle que soit l'intensité, le potentiel d'équilibre s'établit, sur les électrodes ne faisant pas partie du circuit d'électrolyse, presque immédiatement après la coupure du courant. Ceci concerne cinq des six réactions étudiées : l'oxydation de Fe^{+2}, de Ce^{+3} et de l'hydroquinone, la réduction de Fe^{+3} et de Ce^{+4}. Mais, lors de la réduction de la quinone, le comportement des électrodes est différent, du moins quand la réaction est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Dans ce dernier cas, on constate une polarisation durable de toutes les électrodes, même de celles qui ne participent pas à l'électrolyse. Le potentiel, mesuré immédiatement après coupure, correspond à une solution fortement réduite ; utilisé dans les calculs, il donnerait un rendement dépassant de plusieurs fois la valeur théorique. Le potentiel d'équilibre n'est atteint qu'après un temps assez long (une demi-heure à une heure).

Pour étudier le domaine des très fortes densités de courant, il est préférable d'utiliser une petite électrode (B : 2 cm² de surface), la seconde électrode du circuit étant évidemment située derrière le poreux. Si l'on fixe la durée des expériences à 1.000 secondes on obtient, pour les deux systèmes monovalents étudiés (Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3}), des variations du potentiel d'équilibre de l'ordre de 0,2 à 0,3 *mv*, reproductibles à 0,01 *mv* près. Les conditions choisies permettent donc d'obtenir des résultats satisfaisants. La situation est différente dans le cas du système quinone-hydroquinone où la valence 2 entraîne des variations de potentiel deux fois plus faibles et où la dispersion des résultats est beaucoup plus grande, les différentes électrodes n'ayant pas exactement le même potentiel. Pour parer à cet inconvénient, nous avons utilisé ici l'électrode N (surface d'environ 200 cm²) en limitant la durée des expériences à 60 secondes. Dans ces conditions, la précision des résultats est du même ordre que celle obtenue pour les deux autres systèmes.

Les résultats sont résumés dans les trois tableaux suivants :

TABLEAU I

$(Fe^{+3}) = (Fe^{+2}) = 0{,}00193$ N ; $E'_0 = + 0{,}680$ v. ; S = 2 cm² ; t = 1.000 sec. ; T = 20° C.

Intensité *mA*	Oxydation				Réduction			
	Potentiel moyen v	ΔE *mv*	N_{ox}	*r* %	Potentiel moyen v	ΔE *mv*	N_{red}	*r* %
0,2	+ 0,71	0,07	0,0000021	100	+ 0,65	— 0,07	0,0000021	100
0,3	+ 0,73	0,11	0,0000031	100	+ 0,63	— 0,11	0,0000031	100
0,4	—	—	—	—	+ 0,62	— 0,14	0,0000041	100
0,5	+ 0,79	0,18	0,0000052	100	+ 0,60	— 0,18	0,0000052	100
0,6	+ 0,84	0,22	0,0000062	100	+ 0,55	— 0,22	0,0000062	100
0,8	+ 1,25	0,28	0,0000080	97	+ 0,05	— 0,27	0,0000078	94
1,0	—	—	—	—	+ 0,01	— 0,30	0,0000086	83
1,2	+ 1,82	0,33	0,0000095	76	—	—	—	—
2,0	+ 1,92	0,33	0,0000095	46	0,00	— 0,28	0,0000081	39
4,0	+ 1,97	0,32	0,0000092	22	— 0,01	— 0,27	0,0000078	19
10,0	+ 2,03	0,34	0 0000098	9	— 0,03	— 0,26	0,0000075	7

TABLEAU II

$(Ce^{+4}) = (Ce^{+3}) = 0{,}00175$ N ; $E'_0 = 1{,}446$ v ; S = 2 cm² ; t = 1.000 sec. ; T = 20° C

Intensité *m*A	Oxydation				Réduction			
	Potentiel moyen *v*	ΔE *m*V	N_{ox}	*r* %	Potentiel moyen *v*	ΔE *mv*	N_{red}	*r* %
0,2	+ 1,50	0,08	0,0000021	100	+ 1,38	— 0,08	0,0000021	100
0,4	+ 1,56	0,16	0,0000042	100	+ 1,25	— 0,16	0,0000042	100
0,5	+ 1,58	0,20	0,0000052	100	—	—	—	—
0,6	—	—	—	—	+ 1,00	— 0,24	0,0000062	100
0,7	+ 1,75	0,22	0,0000058	80	—	—	—	—
0,8	+ 1,78	0,25	0,0000065	78	+ 0,03	— 0,31	0,0000080	97
1,2	+ 1,82	0,27	0,0000071	57	+ 0,01	— 0,29	0,0000075	60
2,0	+ 1,89	0,27	0,0000071	34	0,00	— 0,33	0,0000085	41
4,0	+ 1,94	0,28	0,0000073	18	— 0,01	0,30	0,0000078	19
8,0	+ 2,01	0,27	0,0000071	9	— 0,02	— 0,29	0,0000075	9
20,0	+ 2,07	0,26	0,0000068	3	— 0,04	— 0,34	0,0000088	4

TABLEAU III

$(Q) = (QH_2) = 0{,}00197$ N ; $E'_0 = +\ 0{,}687$ v ; S = 200 cm² ; t = 60 sec ; T = 20° C

Intensité *m*A	Oxydation				Réduction			
	Potentiel moyen *v*	ΔE *mv*	N_{ox}	*r* %	Potentiel moyen *v*	ΔE *mv*	N_{red}	*r* %
0,2	+ 0,81	0,53	0,000031	100	+ 0,53	— 0,53	0,000031	100
100	+ 0,92	1,06	0,000062	100	+ 0,37	— 1,07	0,000062	100
150	+ 1,85	1,47	0,000086	92	+ 0,02	— 1,50	0,000088	94
200	+ 1,91	1,49	0,000087	70	0,00	— 1,76	0,000104	83
250	+ 1,96	1,48	0,000087	56	—	—	—	—
300	+ 1,98	1,47	0,000086	46	— 0,02	— 2,25	0,000132	71
400	+ 2,00	1,45	0,000085	34	—	—	—	—
500	+ 2,01	1,47	0,000086	28	— 0,04	— 3,65	0,000215	69
900	+ —	—	—	—	— 0,06	— 5,40	0,000318	56
950	+ 2,03	1,42	0,000083	14	—	—	—	—

On voit que, pour tous les systèmes étudiés, avec SO_4H_2 normal comme électrolyte de base, le rendement d'oxydation est toujours égal à 100 % lorsque le potentiel de l'anode ne dépasse pas 1,7 volt. Il en est de même en ce qui concerne le rendement de réduction si le potentiel de la cathode ne descend pas au cours de l'électrolyse au-dessous de + 0,05 volt ; ces valeurs étant exprimées par rapport au potentiel d'une électrode à hydrogène normale. En dehors de ces limites, le rendement diminue rapidement, comme on le voit sur la figure 5, pour devenir négligeable aux très fortes intensités.

En examinant la variation en fonction de la densité de courant, non pas du rendement mais de la quantité de substance transformée, N_{ox} ou N_{red}, pendant un temps donné, on peut obtenir d'autres résultats plus intéressants. On constate en effet que, pour les trois systèmes étudiés, la quantité de substance oxydée est d'abord proportionnelle à la densité de courant, ce qui est tout à fait normal car le rendement dans cette région est de 100 %, mais que lorsque le potentiel de décharge de l'oxygène (1,7 volt) est dépassé, N_{ox} reste très sensiblement constant quelle que soit la densité de courant (voir fig. 6).

Pour la réduction, l'examen des courbes conduit aux mêmes conclusions, sauf dans le cas du système quinone-hydroquinone où la quantité de quinone réduite dans un temps donné ne cesse d'augmenter,

même dans le domaine où cette réduction est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

Conclusions. — Mise à part la réduction de la quinone, toutes les courbes de la figure 6 se caractérisent par un palier horizontal apparaissant en même temps que le palier d'intensité des courbes de surtension (fig. 1). On sait que ce dernier palier est, pour les trois systèmes étudiés, dû à l'appauvrissement de l'interface électrode/solution, la vitesse de la réaction électrochimique étant limitée par celle de la diffusion vers l'électrode des particules considérées. Or, pour des densités de courant ne dépassant pas le palier de diffusion, la réduction électrolytique n'est qu'une action directe des électrons sur la forme oxydée du système, l'oxydation anodique étant tout simplement l'inverse de la réaction précédente ([8], [5]).

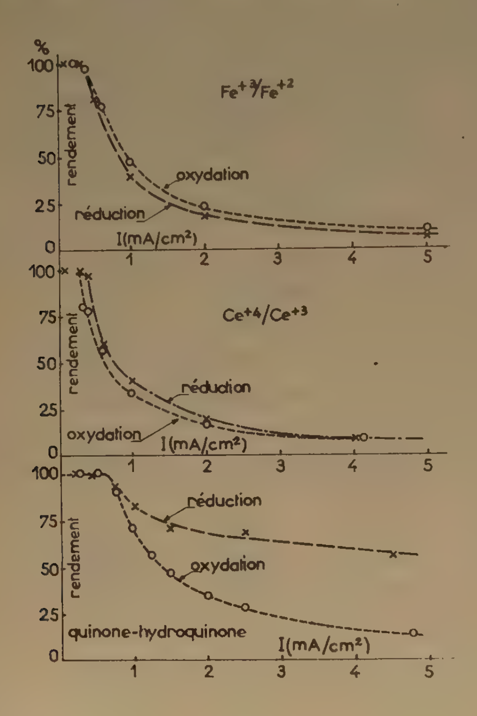


Fig. 5. — Rendement d'oxydation et de réduction.

Lorsqu'on augmente le champ électrique de manière à rendre possible la décharge des autres ions, en particulier des ions H^+ à la cathode ou $SO_4^=$, SO_4H^- et OH^- à l'anode, on peut penser que les atomes, radicaux ou molécules formés réduiront ou oxyderont, en pénétrant dans la solution, une quantité supplémentaire de substance.

En examinant les courbes de la figure 6, on voit que cette hypothèse ne se vérifie pas. En effet, quelle que soit la densité de courant, la quantité de substance transformée n'augmente plus quand on dépasse le palier de diffusion. On n'observe donc pas une action sensible de l'oxygène et de l'hydrogène naissants sur les substances étudiées. On sait cependant que l'oxygène, même à l'état moléculaire, oxyde les solutions ferreuses. Il en résulte que la vitesse des réactions chimiques, quand elles existent, est beaucoup trop faible pour que leur effet soit décelé lors de la durée limitée des expériences.

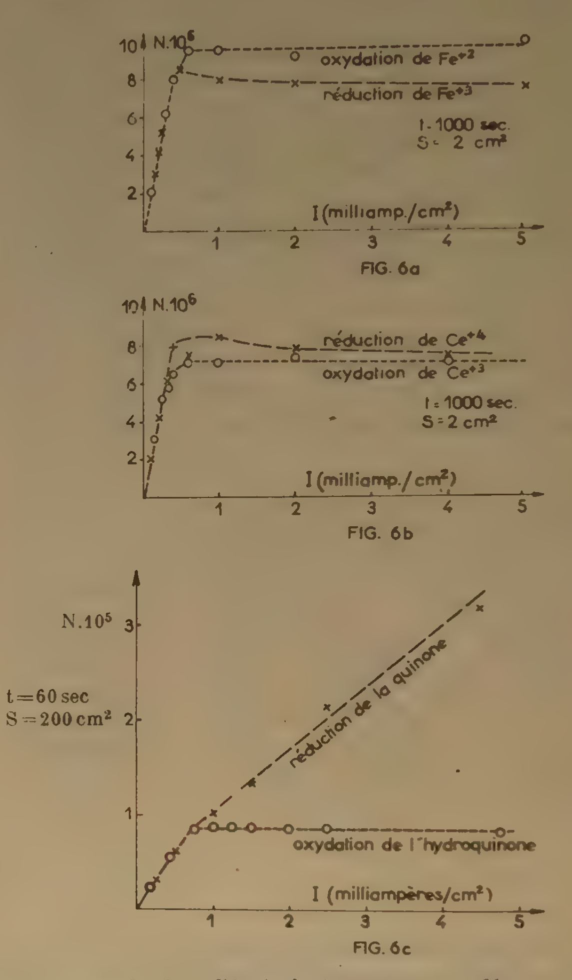


Fig. 6. — Nombre d'équivalent-grammes oxydés ou réduits dans un temps donné, en fonction de la densité de courant.

Le cas de la réduction de la quinone est plus complexe. Comme il ressort de l'examen de la figure 6 *c*, lorsqu'on dépasse le palier de diffusion, l'augmentation de l'intensité permet de réduire des quantités supplémentaires de quinone, avec toutefois un rendement inférieur à 100 %. Il semble donc que le mécanisme indirect de la réduction intervient dans ces conditions. Mais, l'établissement du poten-

tiel d'équilibre étant, dans ce cas, très long, il n'est pas possible, à la lumière de nos expériences, de déterminer si la réduction chimique a lieu pendant l'électrolyse ou si, au contraire, elle s'effectue surtout durant la stabilisation du potentiel. Il serait certainement intéressant de pousser plus loin l'étude de ce cas particulier.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Lewartowicz. — *C. R.* (1949), **229**, p. 362 et 1326, **230**, (1950), p. 1173, (1951), **232**, p. 1756 ; *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 565.

(2) H. Gerischer. — *Z. Elektrochemie* (1950), **54**, p. 366.

K. J. Vetter. — *Z. physik. Chemie* (1950), **194**, p. 199 ; (1950), **195**, p. 270 et 337 ; (1951), **196**, p. 360 ; (1952), **199**, p. 22 ; *Z. Elektrochemie* (1952), **56**, p. 797.

J. V. Petrocelli. — *Journ. electrochem. Soc.* (1951), **98**, p. 291.

(3) E. Lewartowicz. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 573.

(4) R. Audubert. — *J. Physique Radium* 3, 8e série (1942), p. 81.

(5) E. Lewartowicz. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 557.

SUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES PAR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE. — II DESCRIPTION ET ÉTALONNAGE D'UN TURBIDIMÈTRE

par Sylvanie GUINAND et Jacques TONNELAT

Laboratoire de Biologie physico-chimique de la Faculté des Sciences. Institut de Biologie physico-chimique

Manuscrit reçu le 6-5-54

SOMMAIRE

Description d'un turbidimètre différentiel à cellule automultiplicatrice permettant d'éliminer les variations d'intensité de la source et du courant d'obscurité de la cellule. Dispositif évitant la réflexion du faisceau incident sur la face de sortie de la cuve.

Bien qu'un grand nombre de turbidimètres aient déjà été décrits ([1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 14, 17, 19, 20]), nous croyons utile de donner la description détaillée de l'appareil que nous utilisons depuis plusieurs années et qui est d'un type particulier ; nous nous étions borné à en donner le schéma dans une publication antérieure ([18]).

1. Description.

L'appareil a été conçu pour permettre d'effectuer la mesure de l'intensité et de l'état de polarisation de la lumière diffusée pour des angles d'observation, θ, échelonnés de 10° en 10°, de 20° à 160° dans le cas de solutions diluées. Sa caractéristique essentielle réside dans le fait que les mesures sont indépendantes des fluctuations de la source lumineuse, de la tension d'alimentation et des défauts de proportionnalité de la cellule photoélectrique utilisée. Pour obtenir ce résultat, on fait tomber alternativement sur la même cellule le faisceau de lumière diffusée et une fraction du faisceau incident que l'on peut faire varier dans des proportions connues.

Fig. 1.

La figure 1 montre le schéma du montage dont une vue générale est donnée par la planche I.

La source lumineuse S utilisée est une lampe à vapeur de mercure à haute pression « Philora » SP 500 qui donne des raies très intenses par rapport au fond continu. Un jeu d'écrans E permet alors d'opérer en lumière pratiquement monochromatique (*) : pour isoler la raie violette (4358 A), nous interposons un filtre violet en verre Corning 311 de 1,5 mm d'épaisseur et une cuve de 1 cm d'épaisseur contenant une solution à 6 % de nitrobenzène dans l'alcool à 96° qui absorbe le groupe 4047 A de ces radiations ; pour isoler la raie verte (5460 A), nous utilisons un filtre en verre au didymium de Chance, de 5 mm d'épaisseur et un écran Kodak Wratten 77.

La lampe, du type à rayonnement libre, est placée en position verticale, ce qui ne présente pas d'inconvénient avec les modèles récents qui contiennent peu de mercure. Un condenseur C ouvert à *f*/3 en forme une image sur une fente réglable F. On utilise une fente verticale pour avoir un faisceau plus haut que large, ce qui facilite les mesures de dépolarisation et permet, à volume diffusant égal, d'utiliser des cuves de plus faible capacité en conservant une marge de sécurité suffisante entre les bords du faisceau

(*) On trouvera dans le travail de Vaucouleurs ([19]) une étude de la répartition spectrale de l'énergie d'une lampe SP 500 utilisée avec différents jeux d'écrans colorés.

et le fond de la cuve ou la surface du liquide. Deux lentilles L_1 et L_2 permettent d'obtenir à partir de la fente F un faisceau très légèrement convergent en O (ouverture inférieure à $f/18$) (*), dont les dimensions en O sont : hauteur 0,46 cm, largeur 0,25 cm.

L'arc jaillissant dans la lampe subit de légères fluctuations dans son trajet et le rapport des brillances de deux points n'est pas constant. Il est donc indispensable d'utiliser la même région de l'arc comme source pour le faisceau principal et pour le faisceau de comparaison. On a donc pris comme faisceau de comparaison la fraction du faisceau initial réfléchie par une glace sans tain g_1 inclinée à 45°. L'effet de polarisation introduit par cette glace sur le faisceau principal est corrigé par l'interposition d'une deuxième glace g_2 inclinée à 90° de la première [15]. Il est nécessaire que les glaces soient assez épaisses pour que les images introduites par double réflexion sur leurs faces internes soient suffisamment écartées et puissent être ainsi éliminées par le diaphragme d'entrée dans la cuve (fente réglable dans les deux sens). Mais il en résulte un double décalage du faisceau, l'un vertical que l'on corrige facilement, l'autre latéral qui doit être compensé par un excentrement de l'axe de rotation du bras mobile.

Un disque denté D, entraîné par un moteur synchrone, masque alternativement (tous les 6/100e de seconde), d'une part le faisceau de comparaison, d'autre part le faisceau incident et, par suite, le faisceau diffusé :

le faisceau de lumière diffusée est amené par un système de prismes et de lentilles sur la cellule photoélectrique. Il est défini par deux diaphragmes : l'un, virtuel, est l'image formée au milieu du faisceau incident d'un diaphragme rectangulaire placé devant la cellule réceptrice, l'autre, réel, est placé sur la lentille l_1; la hauteur de ces diaphragmes est supérieure à celle du faisceau incident ;

le faisceau de comparaison est renvoyé verticalement suivant l'axe de rotation ; il traverse un système diffusant constitué par deux verres dépolis successifs centrés sur l'axe, dont l'un s_1 est fixe et le second s_2 tourne avec le bras mobile et constitue la source de comparaison proprement dite. L'intensité de cette source peut être affaiblie d'une quantité connue au moyen d'un coin en verre neutre K (ON 31, CHANCE) (**) dont la densité, mesurée au spectromètre BECKMAN, varie de 0,16 par cm pour $\lambda =$ 4.358 A. Cette variation est sensiblement constante avec la longueur d'onde (de 0,16 à 0,15 lorsque λ passe de 4.300 à 5.400).

Pour obvier à tout défaut de proportionnalité de la cellule, on fait tomber le faisceau de comparaison sur la même cellule photoélectrique P que le faisceau diffusé. Les deux faisceaux traversent une lentille cylindrique L_3 qui réduit leur largeur, afin que celle-ci n'excède pas la largeur de la surface sensible.

La cellule est connectée aux bornes d'un oscilloscope (type GM 3156 PHILIPS) à forte impédance d'entrée, doté d'un pouvoir d'amplification de 10.000. La lampe alimentée en courant alternatif à 50 périodes donne 100 éclats par seconde qui se traduisent par des oscillations de même fréquence sur l'écran de l'oscilloscope. Chaque faisceau donne alternativement un train de six oscillations : le balayage de l'écran est réglé de façon que les oscillations se superposent. On ajuste le coin de façon à égaliser les deux faisceaux, ce qui se traduit sur l'écran par la coïncidence des deux trains d'oscillations

La cellule photoélectrique, une automultiplicatrice du type 931 A de la R.C.A., est montée dans un circuit résonnant : on applique à l'entrée de l'oscilloscope la surtension aux bornes de la capacité C. L'impédance de l'amplificateur étant variable avec la sensibilité, on ajuste la capacité variable C (50 à 2.000 μF) de façon à étouffer au mieux les parasites tout en conservant un fort coefficient de surtension à ses bornes.

On interpose habituellement sur le trajet du faisceau incident un prisme de GLAZEBROOK à champ normal G dont on peut faire varier l'orientation. On obtient ainsi un faisceau d'intensité moitié de l'intensité incidente, polarisé dans un plan faisant un angle choisi avec la verticale, ce plan pouvant, en particulier, être horizontal ou vertical. Ainsi que l'ont signalé BLAKER, BADGER et GILMAN [4], la réponse de la cellule utilisée dépend du plan de polarisation de la lumière qu'elle reçoit. Les écarts que l'on observe varient avec la cellule et son vieillissement ; ils peuvent atteindre 25 %. Nous avons corrigé cet effet en interposant devant la cellule deux glaces parallèles inclinées g_3 qui introduisent une polarisation compensatrice. On refait périodiquement le réglage de leur inclinaison, de façon que la réponse de la cellule soit la même en lumière polarisée verticalement et horizontalement. Lorsque l'on travaille en lumière naturelle, on remplace le prisme de GLAZEBROOK par un cube en verre d'indice et d'épaisseur tels que le chemin optique reste le même.

Les solutions étudiées sont contenues dans des cuves en verre cylindriques ou rectangulaires dont

(*) Nous avons également travaillé en lumière presque rigoureusement parallèle, mais le montage est beaucoup moins lumineux.

(**) Des cales supplémentaires, de même verre que le coin (densité de 0,18 à 1,75), peuvent être placées sur l'un ou l'autre faisceau.

les dimensions sont déterminées par le volume de solution dont on dispose. La cuve cylindrique que nous avons utilisée nécessitait un volume de 15 cc. Pour les cuves rectangulaires, l'épaisseur est limitée par la largeur du faisceau incident ; on ne peut réduire le volume qu'en diminuant la longueur de la cuve, mais on ne peut descendre au-dessous d'une certaine limite si l'on veut pouvoir faire des observations aux angles extrêmes ; sinon, il y a soit occultation par les coins de la cuve du faisceau observé, soit apparition de l'image de la face d'entrée provenant de la réflexion sur la face opposée à l'observation. Pour éviter cette dernière cause d'erreur, nous utilisons le plus souvent des cuves de 50 mm de longueur et 5 mm d'épaisseur ne nécessitant cependant que 2 cc de liquide. Nous avons également utilisé, dans certains cas, des cuves de 17 mm de longueur seulement permettant de travailler sur un volume de 1 cc, les angles extrêmes d'observation utilisables étaient alors de 60° et 120°.

Pour éliminer les réflexions du faisceau incident sur la face de sortie (interfaces solution-verre, verre-air), nous avons utilisé un dispositif en verre noir (absorbant) qui renvoit le faisceau vers le haut après son passage à travers la solution. Pour la cuve cylindrique, le dispositif utilisé qui a été décrit dans un article antérieur [18] est constitué par une demi-lentille plan-concave et un anneau lenticulaire plan-convexe en verre noir (voir pl. II), l'ensemble formant une sorte de piège semi-circulaire où vient se perdre la lumière ainsi que le montre la figure 2. Pratiquement, on ne peut utiliser des

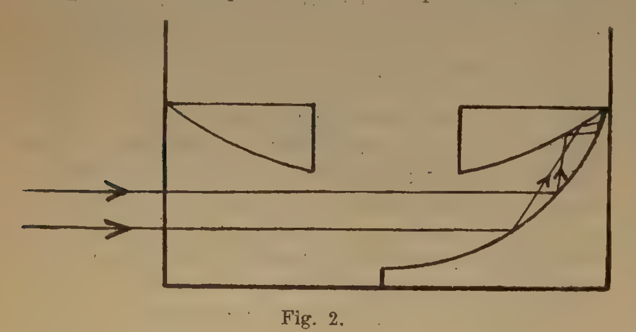


Fig. 2.

cuves d'un diamètre inférieur à 50 mm si l'on veut éviter les erreurs dues à la lumière diffusée par le verre au point d'impact du faisceau sur la cuve et aux réflexions parasites sur les sections planes de la demi-lentille du fond noir. Pour la cuve rectangulaire, le faisceau est renvoyé au moyen d'un petit prisme en verre noir placé dans le fond de la cuve (planche II) ; une partie du faisceau incident est absorbée et la fraction réfléchie subit une seconde réflexion à l'interface solution-air : la fraction de lumière qui est alors renvoyée vers le prisme après cette seconde réflexion est de 2/10.000^e lorsque la lumière incidente est polarisée verticalement et inférieure à 1/10.000^e pour la lumière polarisée horizontalement, alors que, en l'absence de dispositif, la fraction de lumière réfléchie est de 5 % (*).

En outre, la cuve étant placée dans un thermostat à eau, les réflexions parasites et en particulier celles qui proviennent de la lumière diffusée par la face d'entrée de la cuve, sont fortement atténuées. On supprime ainsi également les corrections de réfraction pour les valeurs de θ différentes de 90°.

Le thermostat Q, constitué par une cuve cylindrique en laiton à double enveloppe et circulation d'eau, est muni de fenêtres en verre optiquement polies. Lorsque l'on travaille à basse température, on envoie de l'air comprimé sur ces faces pour empêcher la condensation de la vapeur d'eau. Une butée permet de remettre toujours exactement dans la même position, d'une mesure à l'autre, les cuves et le cube en verre qui sert d'étalon secondaire.

Pour mesurer le facteur de dépolarisation, on escamote le prisme *p* et le faisceau diffusé traverse directement un wollaston W et un nicol N. Le faisceau dédoublé par W peut être observé visuellement ou photographiquement au moyen de l'appareil P*h*.

2. Vérification de la symétrie de l'appareil.

Avec l'appareil que nous avons réalisé, nous sommes à l'abri des variations d'intensité de la lampe et des défauts de la cellule. Mais il est indispensable que le faisceau de comparaison reste constant quel que soit l'angle d'observation et c'est la raison pour laquelle le faisceau de comparaison est amené à passer par l'axe de rotation. Pour vérifier la constante du faisceau, on connecte la cellule à un galvanomètre (AOIP sensibilité 10^{-10} amp./mm) et l'on vérifie, en agissant au besoin sur le système de prismes de renvoi, qu'il n'y a aucune déviation du spot lorsque l'on fait varier l'angle d'observation θ. La source n'étant pas parfaitement stable, il est nécessaire de faire un grand nombre de lectures sur l'échelle du galvanomètre. Le réglage est ainsi assuré à moins de 1 % près.

D'autre part, on doit vérifier que le montage n'introduit pas d'éléments de dissymétrie pour l'intensité du faisceau diffusé. On utilise, dans ce but, une solution de fluorescéine dont l'intensité de fluorescence est indépendante de l'angle d'observation : l'intensité émise par la solution, lorsque l'on supprime la lumière diffusée par un filtre

(*) Dans deux articles récents, Brice, Nutting et Halver [6] ainsi que Sheffer et Hyde [16] ont attiré l'attention sur ce point.



Pl. I. - Vue d'ensemble du turbidimètre.

Les lettres correspondent à celles du schéma. Les positions du glazebrook G et du disque D sont inversées.

On distingue à gauche la boîte à lumière où sont enfermées la source S, le condensateur C et la fente F. Le support de s_2 est masqué par le bord du coin K. Les glaces g_2 et la lentille L_2 sont dans la même boîte que la cellule P.



Pl. II. - Cuves et Thermostat.

On distingue, de gauche à droite, le thermostat à facettes, la cuve à benzène reliée à son réservoir pour distillation sans ébullition, la cuve cylindrique devant laquelle a été placée la demi-lentille du fond noir et la cuve rectangulaire avec un coin noir.

approprié, doit être la même dans toutes les directions. Un écran WRATTEN (Aero n° 1) double, interposé sur le faisceau observé, absorbe la lumière diffusée qui a même longueur d'onde que la lumière excitatrice.

Nous utilisons habituellement un faisceau de longueur d'onde 4.358 A. Nous avons vérifié que pour cette longueur d'onde la solution de fluorescéine suffisamment diluée ne présentait pas d'absorption notable. Nous avons également utilisé comme substance fluorescente, pour cette longueur d'onde, un carbure cancérigène, en solution dans l'acétone, le 2-10-diméthyl 1-7-8 benzacridine (*) qui a l'avantage d'être parfaitement transparent pour λ = 4.358 A, mais dont l'intensité de fluorescence décroît rapidement lorsqu'il est exposé au rayonnement violet. Cette substance nous a permis de vérifier avec une bonne précision la symétrie de l'appareil. L'emploi de substances fluorescentes pour cette vérification ne permet cependant pas de déceler la présence d'images parasites ; l'influence de ces images est d'ailleurs éliminée lorsque l'on calcule l'intensité diffusée par un corps en solution, puisque dans ce cas, on opère par différence.

Les erreurs systématiques sur les mesures permettent d'obtenir les valeurs du rapport des intensités avec une précision de 1 à 4 % suivant que les solutions sont plus ou moins diffusantes.

La sensibilité de l'appareil est telle que l'on peut facilement mesurer l'intensité de l'eau qui est dix fois moins diffusante que le benzène.

3. Étalonnage de l'appareil.

Nous avons utilisé comme étalon le benzène dont le pouvoir diffusant (rapport de RAYLEIGH) a donné lieu à de nombreuses déterminations sur lesquelles nous reviendrons dans un prochain article.

L'échantillon utilisé (**), très pur, est distillé plusieurs fois dans le vide sans ébullition, suivant le procédé de MARTIN dans la cuve même d'observation. Cette cuve, rectangulaire, soudée, est reliée à un réservoir contenant du benzène (voir pl. II) ; on peut ainsi rincer plusieurs fois la cuve avec le benzène redistillé avant d'effectuer la mesure. Pour éviter les réflexions sur la face de sortie du faisceau incident, la cuve est munie d'un pan coupé qui renvoie la fraction du faisceau réfléchie vers le haut.

Nous nous sommes assuré que le benzène utilisé ne présentait pas de fluorescence appréciable et qu'en outre il satisfaisait aux relations (1) et (2), valables pour des petites molécules de dimensions inférieures à $\lambda/20$:

$$I_u = I_v + I_h = I_v (1 + \rho_u) \quad (1)$$

$$I_v (\theta) = Cte \quad (2)$$

I_u, I_v, I_h étant les intensités diffusées lorsque l'on éclaire en lumière naturelle ou en lumière polarisée, verticalement ou horizontalement, et ρ_u le facteur de dépolarisation en lumière naturelle. En utilisant la première relation, nous avons trouvé pour le facteur de dépolarisation du benzène $\rho_u = 0{,}42$.

Pour avoir un étalon plus maniable, dans la pratique courante, nous avons comparé au benzène un cube de verre dense, transparent, dont le rapport de RAYLEIGH est 2,66 fois celui du benzène lorsque l'on éclaire en lumière polarisée verticalement pour la longueur d'onde λ = 4.358 A.

4. Mesure du facteur de dépolarisation.

La mesure du facteur de dépolarisation peut s'effectuer par la méthode de CORNU à l'aide du dispositif que nous avons déjà décrit. Rappelons-en le principe : le wollaston W, jouant le rôle d'analyseur, dédouble le faisceau diffusé en ses composantes H et V polarisées à angle droit (verticalement et horizontalement). Un nicol N est orienté de manière à réaliser l'égalité d'intensité des deux composantes. Il existe quatre positions, symétriques deux à deux par rapport à la verticale ou à l'horizontale, pour lesquelles cette égalité est réalisée. Si 2 α est l'angle qu'elles font entre elles par rapport à la verticale, on démontre que $\rho_u = \frac{H}{V} = \mathrm{tg}^2\alpha$. L'égalisation des plages peut être obtenue par observation visuelle. Pour faciliter les mesures, et avoir plus de précision, lorsque les intensités sont faibles, nous utilisons un dispositif photographique. Les mesures sur le benzène ont été ainsi faites à 3 %.

Cette méthode est longue et laborieuse. Un procédé beaucoup plus rapide consiste à mesurer directement avec la cellule les intensités des composantes H et V de la lumière diffusée en interposant sur le faisceau diffusé un polaroïd convenablement orienté. Dans ce cas, les erreurs sur les lectures pour la mesure de chaque intensité s'ajoutent et l'on a pour la mesure de ρ_u des erreurs de l'ordre de 5 %. Pour le benzène, nous avons trouvé $\rho_u = 0{,}44$.

Nous nous sommes borné à donner dans cet article une description d'appareil et ses possibilités d'utilisation. Nous montrerons ultérieurement comment les grandeurs mesurées sont liées à celles qui figurent dans les relations fondamentales de la diffusion de la lumière et nous examinerons les corrections à apporter aux mesures.

(*) Cette substance nous a été obligeamment fourni par M. J. RÉMY.

(**) Cet échantillon nous a été fourni par le Professeur TIMMERMANS, du Bureau International des Etalons à Bruxelles, que nous sommes heureux de remercier ici.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bier M. et Nord F. F. — *Rev. Sc. Instr.* (1949), **20**, 752.
(2) Bishoff J. et Desreux V. — *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1950), **20**, 752.
(3) Bosworth P., Masson C. R., Matville H. W. et Pecker F. W. — *J. Polym. Sc.* (1952), **9**, 565.
(4) Blaker R. H., Badger R. H. et Gilman T. S. — *J. Phys. Coll. Chem.* (1949), **53**, 794.
(5) Brice B. A., Halver M. et Speiser R. — *J. Opt. Soc. Am.* (1950), **40**, 770.
(6) Brice B. A., Nutting et Halver M. — *J. Am. Chem. Soc.* (1953), **75**, 824.
(7) Cabannes J. — *Diffusion moléculaire de la lumière* (1929), Presses Universitaires, Paris.
(8) Carr C. I. et Zimm B. H. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1616.
(9) Dandliker W. B. — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **72**, 5110.
(10) Debye P. — *J. Appl. Phys.* (1946), **19**, 1946.
(11) Debye P. P. et Anacker I. W. — *J. Phys. Coll. Chem.* (1951), **55**, 544.
(12) Hadow H. J., Sheffer H. et Hyde J. C. — *Dan. J. Res.* (1949), **87**, 791.
(13) Harrand M. — *Ann. Phys.* (1953), **8**, 647.
(14) Oster G. — *Analytical Chem.* (1953), **25**, 1165.
(15) Putzeys P. et Brosteaux J. — *Trans. of Farad. Soc.* (1935), **31**, 1314.
(16) Sheffer H. et Hyde J. C. — *Can. J. Res.* (1952), **30**, 817.
(17) Stein R. S. et Doty P. — *J. Am. Chem. Soc.* (1946), **68**, 159.
(18) Tonnelat J. et Guinand S. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, 602.
(19) Vaucouleurs G. de. — *Ann. de Phys.* (1950), **5**, 215.
(20) Zimm B. H. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 1099.

LETTRE A LA RÉDACTION

PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES DES SOLUTIONS DE MÉTAUX ALCALINS DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

par Jacob F. DEWALD [1] et Gérard LEPOUTRE [2]
(Faculté libre des Sciences, Lille)

Manuscrit reçu le 27-4-54

Nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des solutions de sodium et de potassium dans l'ammoniac liquide, à diverses concentrations et températures [3]. Ces solutions présentent une exceptionnelle occasion d'étudier le comportement des électrons dans une large gamme de concentrations. On admet, en effet, depuis Kraus [4] que les ions négatifs de ces solutions ne sont autres que des électrons.

Ces solutions sont très instables (elles se décomposent en amide et hydrogène). Nous avons pu préciser quelques-unes des conditions de stabilité, et vérifier électriquement l'absence de décomposition des solutions utilisées.

Deux électrodes de platine, réversibles aux électrons, servent à mesurer l'effet thermoélectrique. Elles plongent dans la même solution et sont maintenues à deux températures différentes. Les f.e.m. obtenues sont, en solutions concentrées [5], en remarquable accord avec la théorie d'un gaz électronique dégénéré. En solutions diluées, où tout nous portait à prévoir un gaz ionique classique, nous rencontrons une anomalie qui n'est pas encore interprétée.

Dans les deux cas, on utilise d'abord la thermodynamique irréversible de Prigogine [6] et De Groot [7] pour calculer le pouvoir thermoélectrique en fonction des entropies ou chaleurs de transport en solution. Puis, on calcule ces quantités de transport en statistique de Fermi-Dirac ou en statistique classique, en utilisant l'équation de collision de Maxwell-Boltzmann ; on peut admettre, en effet, que les flux sont quasi permanents. A condition de négliger ensuite les variations du libre parcours moyen des électrons avec leur énergie, on arrive aux expressions suivantes du pouvoir thermoélectrique, en fonction de la concentration (N/V) : en solutions concentrées :

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{8\, m \pi^2 k^2 T}{3\, e h^2} \left(\frac{\pi V}{3\, N}\right)^{2/3} + \text{constante} \qquad (1)$$

en solutions diluées, à la limite, et en négligeant l'influence de l'ion métal :

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{k}{e} \ln \frac{N}{V} + \text{const.} \qquad (2)$$

(m et e sont la masse de l'électron et la charge électrique élémentaire).

La courbe expérimentale en solutions concentrées recouvre la courbe théorique, à condition d'utiliser une constante arbitraire. En solutions diluées, si nous représentons le pouvoir thermoélectrique en fonction du logarithme de la concentration, nous trouvons bien une droite, mais sa pente est double de la valeur prévue. Les expériences faites en solutions électrolytiques aqueuses par Tyrrel [8], Bonnemay [9], et d'autres, donnaient au contraire, à grande dilution, la pente prévue.

En vue d'élucider cette anomalie, nous avons répété les mêmes expériences avec des mélanges de sodium et chlorure de sodium dans l'ammoniac. L'anomalie persiste et se trouve intensifiée par l'effet d'ion commun.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Adresse actuelle : Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N. J., U. S. A.
(2) Adresse actuelle : Faculté Libre des Sciences, Lille, Nord. Le travail ci-dessus a été effectué dans les laboratoires de l'Université Yale, U. S. A.
(3) G. Lepoutre. — *Thèse de Doctorat*, Yale University, 1953.
Dewald et Lepoutre. — Articles sous presse ou à paraître au *Journal of the American Chemical Society*.
(4) C. A. Kraus. — *J. Chem. Ed.* (1953), **30**, 83 ; *Revue générale*.
(5) Dewald et Lepoutre. — A paraître en mai ou juin 1954 au *Journal of the American Chemical Society*.
(6) Prigogine. — *Etude thermodynamique des processus irréversibles*, Thèse, chez Dunod, Paris, et Desoer, Liége, 1947.
(7) De Groot. — *Thermodynamics of irreversible processes*, North Holland publ. Co. Amsterdam, 1951.
Holtan. — *Electric potentials in thermocouples and thermocells*, Thèse, chez Schotanus et Jens, Utrecht, 1953.
(8) Tyrrel et Hollis. — *Trans. Far. Soc.* (1952), **48**, 893.
(9) Bonnemay. — *J. Chim. Phys.* (1949), **46**, 176 ; (1951), **48**, 152 ; (1952), **49**, 199 C.

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

Dans la semaine du 27 septembre au 3 octobre 1954, se tiendra à Milan et Turin (Italie) un :

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

sous les auspices de la Commission de chimie macromoléculaire de l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

Les sujets du symposium sont les suivants :

1°) Caractérisation des polymères synthétiques et naturels en relation avec leurs applications pratiques.

a) Poids moléculaire et distribution des poids moléculaires.

b) Ramifications et pontages.

c) Cristallisation.

2°) Réactions de synthèse des macromolécules.

3°) Réactions de transformation des macromolécules.

4°) « Block » polymères et polymères greffés : préparation et propriétés.

Les communications devant être lues durant le Symposium doivent être envoyées avant le 30 avril 1954, avec un résumé en triple exemplaire, ne dépassant pas 400 mots, pour les sujets 1°) a, b, c, au Professeur NASINI :

Istituto Chimica Università,

Corso Massimo d'Azeglio 48,

Torino (Italie) ;

pour les sujets 2°), 3°), 4°), au Professeur Guilio NATTA :

Istituto Chimica Ind. Politecnico,

Piazzale Leonardo da Vinci 32,

Milano (Italie),

qui seront tous deux les rédacteurs pour la publication des épreuves et des comptes rendus.

Sous le patronage du Conseil National italien de la Recherche (C. N. R. - Comité de chimie), les communications et discussions seront publiées dans un numéro spécial de « La Ricerca scientifica », qui paraîtra peu de temps après la fin du Congrès.

Les participants au Symposium pourront recevoir les épreuves à l'avance pour un prix modique.

Les communications sont acceptées en anglais, français, allemand et italien.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France .... 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs
Tome V .... 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
XI fasc. I .... 3.000 frs
— — II .... 2.400 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
VOGEL (Th.) : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée .... 1.000 frs
FRANÇON (M.) : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné 2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs
THIÉBAUT (J.). Flore Libano-Syrienne Première partie .... 1.400 frs
Deuxième partie .... 2.000 frs
Troisième partie .... 2.500 frs

Colloques internationaux

I.	Théorie des Images optiques	2.000 frs
II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XL.	Econométrie	2.200 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs
LII.	Géométrie différencielle	1.000 frs
LIII.	Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs

Les colloques I-IV-IX-X-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

Colloques nationaux

6.	L'Equilibre hydrominéral de l'organisme et sa régulation	700 frs
11.	Structure chimique des Protéines	500 frs

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (V^{e}) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 7-1954. Dépôt légal 3e trimestre 1954. — N° 5510.

UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE

Troisième Assemblée Générale et Congrès International
Paris, 21-28 Juillet 1954

Secrétaire général du Congrès :
A.-J. ROSE
1, rue Victor-Cousin,
Paris (5e).

Agence de voyages :
American Express
11, rue Scribe,
Paris (9e).

PROGRAMME PROVISOIRE

Mercredi 21 juillet	10 h.	Séance d'ouverture.
	14 h. 30	Inauguration de l'Exposition.
	15 h. 30	Communications du Congrès.
Jeudi 22 juillet	9 h. 30	Conférence générale (Croissance des cristaux).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Vendredi 23 juillet	9 h. 30	Conférences générales (Détermination des structures à basses températures et les composés du type clathrate).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Samedi 24 juillet	9 h. 30	Communications du Congrès.
	Après-midi.	Libre.
	12 h. 45	Départ de l'excursion aux Châteaux de la Loire (excursion A). Retour dimanche soir.
Dimanche 25 juillet		Libre.
	Après-midi.	Visite de Paris et excursion aux environs de Paris (excursion B).
Lundi 26 juillet	9 h. 30	Conférences générales (Diffraction des neutrons).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
	21 h.	Conférence générale.
Mardi 27 juillet	9 h. 30	Conférences préparatoires au Symposium « Mécanisme des changements de phases dans les cristaux ».
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Mercredi 28 juillet	9 h. 30	Conférences préparatoires au Symposium « Localisation de l'atome hydrogène et la liaison hydrogène ».
	14 h. 30	Séance de clôture.
Jeudi 29 juillet	9 h. 30 et 14 h. 30	Symposium « Mécanisme des changements de phases dans les cristaux ».
Vendredi 30 juillet	9 h. 30 et 14 h. 30	Symposium « Localisation de l'atome hydrogène et la liaison hydrogène ».

A la demande de nombreux collègues, le Comité d'Organisation a prévu en plus des sections indiquées dans la première circulaire, les sections suivantes :

16. — Diffraction électronique. **17. — Etudes sur les minéraux argileux.**

D'autre part, des réunions sur « L'enseignement de la cristallographie » et les « Données cristallographiques » auront lieu au cours du Congrès.

RÉCEPTIONS ET VISITES

Un programme de réceptions et de visites sera organisé à l'intention des congressistes et des membres qui les accompagnent. Le programme et les cartes d'invitation leur seront remis à leur arrivée à Paris.

EXCURSIONS

A) Châteaux de la Loire : 24 et 25 juillet.
Visite de quelques châteaux illuminés.

B) Tour de Paris et environs.

C) Excursions Dordogne : 2 août au 5 août.
Visite d'une mine de tungstène et carrière de quartz.
Grotte préhistorique de Lascaux et station préhistorique des Eyzies

D) Excursion Midi : 31 juillet-7 août.
Visite de mines de tungstène, or, plomb, pyrite et zinc.
Visite du Cirque de Navacelles.

Les bulletins d'inscription modèle B pourront être obtenus en écrivant à :

M. A.-J. ROSE, 1, rue Victor-Cousin — PARIS (5e).

COLLOQUE INTERNATIONAL DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

sous le patronage de la Commission de Chimie Macromoléculaire de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée et du Conseil National Italien de la Recherche (C. N. R.).

Ce colloque sera divisé en deux sessions :

La première se tiendra à MILAN les 27 et 28 septembre 1954 et sera réservée plus particulièrement aux sujets suivants :

1) Réactions de formation des macromolécules.
2) Réactions de transformation des macromolécules.
3) Polymères « en blocs » et polymères greffés : préparation et propriétés.

La deuxième session se tiendra à TURIN du 30 septembre au 2 octobre 1954, et sera consacrée à la caractérisation des polymères synthétiques et naturels en relation avec leurs propriétés pratiques :

1) Poids moléculaires et distribution des poids moléculaires.
2) Ramifications et ponts.
3) Cristallisation.

Tous renseignements sur l'organisation du colloque, ainsi que les résumés des communications, doivent être demandés :

a) pour la 1re session, à M. le Professeur G. NATTA, Istituto Chimica Industriale, Politecnico, Corso Massino d'Azeglio 48, TORINO ;

b) pour la 2e session, à M. le Professeur A. NASINI, Istituto Chimico Università, Corso Massimo d'Azeglio 48, TORINO.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V^e

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à presenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....